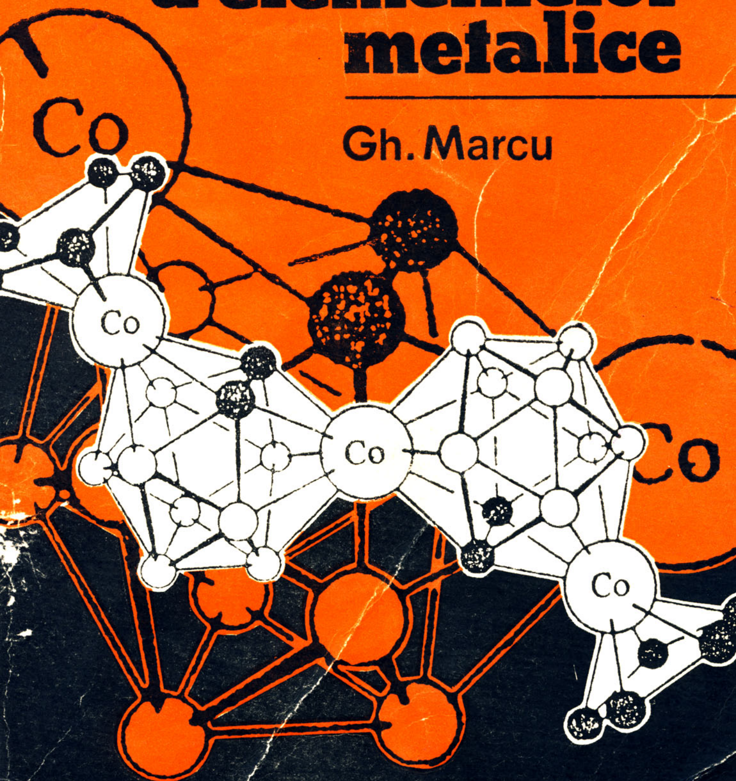
Chimia modernă a elementelor metalice

Gh. Marcu



Editura Tehnică

The modern chemistry of metallic elements

The present bock is meant to train and to inform specialists of new developments in the field of the chemistry of metals as well as of the trends in which this domain is developing dealing with the most important aspects, from modern standpoints, linked with the achievement, structure and physical and chemical properties of metals and their compounds.

The autor's approach to the subject differs from the classical one, that is, within the framework of certain synthetic chapters, arranged in three sections and closely correlated with the most recent developments in related fields.

In the first section, after a general characterization of metals the author passes on to their distribution on the earth's crust, the methods of obtaining and purifiying, structure and optical, mechanical physical and chemical properties.

Special attention is paid to corrosion, the capacity to form alloys and coordinative combinations as well as the study of structure, magnetism, and the physical properties of substances in solid state.

The second section deals with metals on blockes of elements *(s, p, d, f)* from the standpoint of the electronic structure, of physical and chemical properties, uses and combinations in various states oxidation.

The third section deals with the synthetic and comparative treatment of main classes of combinations of metals according to structural types and physico-chemical properties and uses. A special chapter is concerned with certain peculiar classes of coordinative compounds of great theoretical and practical interest, while another chapter is reserved for fine inorganic synthetic products related to top research in chemistry and other fields of activity.

The book is meant for chemists and chemical engineer researchers and producers, students and teaching staff.

Prof. univ. dr. GHEORGHE MARCU

CHIMIA MODERNĂ A ELEMENTELOR METALICE



Editura tehnică
București 1993

Adresa: EDITURA TEHNICĂ
Piaţa Presei Libere 1
33 *Bucureşti, România*
cod 79738

Redactor: ing. **FILOMENOS SAVIN**
Tehnoredator: **VICTORIA E. UNGUREANU**
Coperta: **SIMONA NICULESCU**

Bun de tipar: 15. 03. 1993. Coli de tipar: 31,250
CZ.546.3.
ISBN 973–31–0422–1

Tiparul executat la Imprimeria ,,ARDEALUL'' Cluj
cd. nr. 445/1992.

Prefață

Progresele fără precedent înregistrate de știință și tehnică, la acest sfîrșit de mileniu, au afectat nemijlocit și cunoștințele din domeniul chimiei metalelor.

Pătrunderea mai intimă în esența fenomenelor, tratarea și explicarea pe baze moderne a structurii și proprietăților fizico-chimice ale metalelor și compușilor lor, racordarea la cele mai noi descoperiri reclamă cu acuitate formarea și pregătirea unor cadre de specialitate cu înaltă calificare, capabile să preia, să dezvolte și să orienteze în continuare cunoștințele în acest domeniu.

În prezent, cînd chimia pe plan mondial se confruntă cu o serie de probleme majore, provocate de supradimensionarea instalațiilor clasice, de concurența dintre state, de criza de materii prime și energie, de poluarea mediului și de nevoia reciclării materiilor prime uzate, acestea vor trebui să găsească soluții eficiente, pentru ieșirea din impas. În acest scop, principalele state industrializate și-au restructurat și își restructurează chimia spre produse cu consum redus de resurse materiale și energetice, cu valori de întrebuințare, purtătoare de progres tehnic pentru celelalte ramuri industriale, dezvoltînd sinteza fină și de mic tonaj de specialități, elaborarea de noi materiale, de metode neconvenționale, găsirea de noi surse de energie și materii prime.

Pentru a contribui la formarea și informarea specialiștilor cu actualul stadiu de dezvoltare al cunoștințelor din domeniul chimiei metalelor precum și cu tendințele care se manifestă pe plan mondial, s-a elaborat prezenta lucrare, structurată pe 25 de capitole, care tratează la nivel superior cele mai importante aspecte legate de structura și proprietățile fizico-chimice ale metalelor și compușilor lor.

Discutarea întregului material se face diferit de cel clasic, în cadrul unor capitole de sinteză, strîns corelate cu cele mai recente cunoștințe din chimia analitică, chimia fizică, din cristalografie, chimia compușilor metalorganici și a celor coordinativi, din tehnologia chimică și cu unele aspecte din fizica stării solide.

În linii mari, cartea cuprinde trei secțiuni: partea generală, prezentarea metalelor pe blocuri de elemente și clase de combinații.

În prima secțiune, după ce se face o caracterizare generală a metalelor, se arată răspîndirea acestora în scoarța terestră, minereuri, metode de obținere și purificare a metalelor, structura și proprietățile optice, mecanice, fizice periodice, chimice, coroziunea, capacitatea de a forma aliaje, proprietățile magnetice structura substanțelor cristaline, unele proprietăți fizice ale substanțelor în stare solidă (cristale dielectrice, electrice, semiconductoare, luminescente, sticle metalice) precum și capacitatea metalelor de a forma combinații complexe.

Secțiunea a doua tratează metalele pe blocuri de elemente: elementele din blocul **s** *(metalele alcaline și alcalino-pămîntoase), elementele metalice din blocul* **p** *(metalele din grupele* III*A*—VI*A*), *metalele tranziționale* **d** *(metalele din grupele* III*B*—VIII*B* *și* I*B*—II*B*), *metalele tranziționale* **f** *(lantanoidele și actinoidele), din punct de vedere al structurii electronice, al proprietăților fizice și chimice, întrebuințări și combinații în diferitele stări de oxidare în care pot funcțoina elementele respective.*

Secțiunea a treia cuprinde tratarea sintetică și comparativă a principalelor clase de combinații ale metalelor: combinații intermetalice (hidruri, boruri, carburi, siliciuri, azoturi și fosfuri), oxizi, peroxizi, superoxizi și ozonide metalice, hidroxizi, sulfuri și halogenuri metalice. În cadrul acestor capitole, după prezentarea unor probleme cu aspect general, se dau principalele tipuri structurale, proprietățile fizico-chimice reprezentative, metode de sinteză și întrebuințări. Un capitol aparte abordează unele clase speciale de compuși coordinativi de mare interes teoretic și practic (metalcarbonilii și derivați, compuși de tip cluster, criptați și heteropolianioni). Un alt capitol tratează materialele magnetice dure și moi, clasificare, obținere și întrebuințări. Ultimul capitol al cărții este rezervat unor produse de sinteză fină anorganică, cu implicații în cercetările de vîrf ale chimiei și altor domenii de activitate: ferite, pigmenți anorganici, substanțe luminofore, materiale ceramice speciale și compozite speciale. Prezentarea acestora este structurată de asemenea pe probleme generale, de clasificare, structură, proprietăți, sinteză și întrebuințări.

După conținutul și nivelul materialului prezentat, cartea se adresează inginerilor chimiști și chimiștilor din industrie, cercetătorilor din institutele de cercetare și laboratoarele chimice, metalurgice, miniere, doctoranzilor, studenților de la facultățile de chimie și tehnologie chimică, precum și cadrelor didactice din învățămîntul superior și liceal.

Cu convingerea că ea constituie o modestă încercare de tratare într-o formă accesibilă a chimiei moderne a metalelor, susceptibilă de coupletări și îmbunătățiri la o ediție viitoare, autorul va fi recunoscător tuturor cititorilor care vor binevoi a-i comunica sugestiile și observațiile asupra cuprinsului și modului de prezentare a întregului material.

AUTORUL

Cuprins

Simboluri utilizate

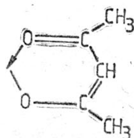
a	— activitatea ionilor în soluţie, ani, axă cristlografică, constantă van der Waals.
a_{H^+}	— activitatea ionilor de hidrogen în soluţie.
A	— amper.
A	— număr de masă, axă de simetrie a cristalelor, degenerare orbitală simplă.
An	— actinoide.
b	— axă cristalografică, constantă van der Waals.
B	— inducţie magnetică
B_r	— inducţie magnetică remanentă.
BC	— bandă de conducţie
BV	— bandă de valenţă
c	— viteza luminii, axă cristalografică.
C	— coulomb.
C	— concentraţie molară, capacitate, centru de simetrie.
C_s	— concentraţia unor componente în fază solidă.
C_l	— concentraţia unor componente în fază lichidă.
Ci	— curie.
d	— zile
d	— orbitali, deformaţie piezoelectrică, dextrogir, densitate.
D	— constantă dielectrică.
D_q	— energie de stabilizare.
e	— sarcină elementară, orbitali dublu degeneraţi.
E	— energie, tensiune electromotoare, degenerare orbitală dublă, potenţial electrochimic, cîmp electric.
E_0	— potenţaial electrochimic standard.
E_l	— energie de legătură.
E_{abs}	— energie absorbită.
E_{em}	— energie emisă.
f	— orbitali.
F	— constanta lui Faraday, nivel fundamental.
g	— factor giromagnetic de scindare spectroscopică, orbitali centrosimetrici.
g_n	— factor giromagnetic de scindare spectroscopică nucleară.
G	— entalpie liberă.
ΔG	— variaţia entalpiei libere.
Gs	— Gauss.
h	— constanta lui Planck.
h	— ore.
H	— entalpie, intensitatea cîmpului magnetic.
H_B	— duritate Brinell.
H_c	— cîmp magnetic coercitiv
H_V	— duritate Vickers.
H	— entalpie de reacţie.

I — intensitate de curent.
I_f — intensitate de curent al unui fotocatod.
IR — infraroşu.
J — joul.
J — spin nuclear, energie de ionizare.
K — constantă de echilibru, constantă de distribuţie, conductibilitate termică, constantă de stabilitate, constantă de sensibilitate integrală a celulelor fotoelectrice.
K_i — constantă de nestabilitate.
K_t — constantă de stabilitate totală.
l — litru.
l — număr cuantic orbital, levogir, distanţă.
L — ligand, moment unghiular orbital total.
lm — lumeni.
Ln — lantanoide.
LV — legătură de valenţă.
m — masă, număr cuantic magnetic, mobilitate.
m_e — masa de repaus a electronului.
m_o — masa de repaus a particulei.
M — metal.
M — masă moleculară, mărimea magnetizaţiei, molaritate.
n — neutron, număr cuantic principal, număr de sarcini electrice, semiconductori donori de electroni, indice de refracţie, ordin de reacţie, starea de oxidare a ionului metalic.
nm — nanometri.
N — număr de atomi, numărul lui Avogadro, normalitate, număr de dipoli elementari, unitate de măsură a forţei.
NC — număr de coordinare.
o — configuraţie octaedrică.
Oe — oersted.
OM — orbitali moleculari.
p — orbitali, semiconductori acceptori de electroni, presiune, moment electric dipolar, coeficient piroelectric.
p.f. — punct de fierbere.
p.t. — punct de topire.
P — plan de simetrie, presiune de dizolvare electrolitică, potenţial electric, polarizare globală.
P_{sp} — variaţia coeficientului piroelectric spontan.
PR — pămînturi rare.
q — sarcină electrică a unui pol.
r — rază, distanţă.
R — radical organic.
R — constantă generală a gazelor, rezistenţă electrică.
RES — rezonanţă electronică de spin.
RMN — rezonanţă magnetică nucleară.
RMP — rezonanţă magnetică protonică.
RPE — rezonanţă paramagnetică electronică.
s — secundă.
s — număr cuantic de spin, orbitali, solubilitate.
S — entropie, moment unghiular de spin total, suprafaţă.
ΔS — variaţia entropiei.
SI — sistem internaţional de mărimi şi unităţi.
t — temperatură în °C, timp, orbitali triplu degeneraţi.
t_{2g} — triplet de orbitali.
T — temperatură absolută, timp de înjumătăţire.
T — unităţi Tesla, degenerare orbitali tripli.
ΔT — variaţia temperaturii absolute.
T_c — temperatură critică.
TCC — teoria cîmpului cristalin.
TCL — teoria cîmpului liganzilor.
TLV — teoria legăturii de valenţă.
TOM — teoria orbitalilor moleculari.
v — viteză.
V — volt.

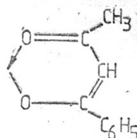
V	— tensiune, potențial de ionizare.
u	— orbitali anticentrosimetrici.
U	— energie de rețea.
UV	— ultraviolet.
W	— watt.
W	— energie.
z	— axă de coordonate, starea de oxidare a ionului metalic.
Z	— număr de ordine (număr atomic), tensiune electrică.
x	— axă de coordonate, număr de moli, fracție molară.
X	— halogeni, radiații roentgen.
y	— axă de coordonate.
α	— radiații, unghi, coeficient de polarizabilitate.
β	— radiații, unghi, constantă de stabilitate.
γ	— radiații, unghi, conductibilitate electrică.
δ	— legătură de valență.
λ	— lungime de undă, constantă de dezintegrare.
μ	— moment magnetic, permeabilitate magnetică, dipol permanent.
μ_B	— magnetonul Bohr-Procopiu.
μ_l	— moment magnetic orbital.
μ_j	— moment magnetic total.
μ_n	— moment magnetic de spin nuclear.
μ_s	— moment magnetic de spin.
μ_L	— moment unghiular orbital total.
μ_S	— moment unghiular de spin total.
ν	— neutrino, frecvență, număr de undă.
π	— legătură de valență, legătură dativă.
ρ	— rezistivitate.
χ	— susceptibilitate magnetică.
χ_{dia}	— susceptibilitate diamagnetică.
χ_{para}	— susceptibilitate paramagnetică.
σ	— legătură de valență (covalență simplă).
φ	— barieră de potențial.
ψ	— funcție de undă, orbitali moleculari.
Δ	— diferență de energie, parametru de scindare.
Δ_0	— parametru de scindare octaedrică.
η_l	— eficiența luminoasă (randamentul de iluminare).
ε	— potențial normal, constantă dielectrică, permitivitate dielectrică.
Φ	— flux de particule, diametru, orbital molecular.

Abrevieri

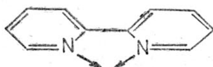
Ac — acetat, CH_3COO^-
acac — acetilacetonă:



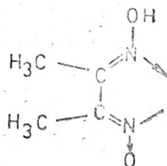
Ar — aromatic
bac — benzoilacetonă:



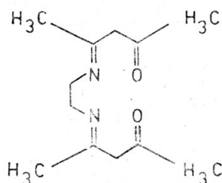
Bu — butil, C_4H_9
dpy — α, α'-dipiridil:



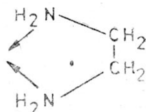
dmg — dimetilglioximă:



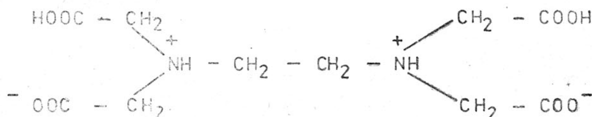
ec — etilediimino-bis-acetilacetonat:



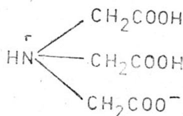
en — etilendiamină 1,2-diaminoetan ($H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$):



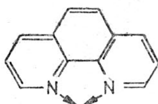
Et — etil, C_2H_5
Edta — acid etilendiaminotetraacetic (complexon II, trilon B), $C_{10}H_{16}O_8N_2$ sau H_4Y:



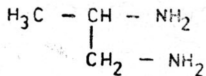
Nta — acid nitrilotriacetic (complexon I, trilon A), $C_6H_9O_6N$ sau H_3X:



ophen — 1,10 — fenantrolină, $C_{12}H_8N_2 \cdot 4H_2O$:



pn — propilendiamină:



ph — fenil, C_6H_5

py — piridină, C_6H_5N

tet — tetraamină liniară

trien — trietilentetraamină: $H_2N-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH_2$

Cuvînt introductiv

În trecut, o serie de încercări de clasificare a elementelor în metale și nemetale după un anumit criteriu, cum ar fi cel electrochimic invocat de *J. L. Berzelius* (1819) sau după natura oxizilor, s-au dovedit nesatisfăcătoare. Conform concepțiilor moderne, pentru caracterizarea unui element este necesar să se ia în considerare un ansamblu de proprietăți comune, reprezentative, precum și criteriile structurale.

Sub acest aspect, elementele cu caracter metalic se deosebesc de nemetale, prin marea lor tendință de a forma rețele cristaline compacte cu numere de coordinație mari (12 mai rar 8), prin opacitate, luciu metalic, insolubilitate în dizolvanți comuni, conductibilitate termică și electrică excepțional de mari, prin proprietăți mecanice speciale și alte proprietăți fizice ca duritate, densitate, temperaturi de topire și de fierbere mai ridicate ca ale nemetalelor, comportări care atestă existența în rețelele cristaline a unor legături foarte puternice între atomi (legături metalice), în majoritatea cazurilor aceste proprietăți fizice menținîndu-se și în stare lichidă, dar nu și în cea gazoasă.

Deoarece proprietățile caracteristice ale metalelor variază de la un metal la altul în limite relativ mari, se poate afirma că, din anumite puncte de vedere, unele elemente sînt mai „metalice” decît altele.

Reunind peste 80% din totalul elementelor cunoscute, chimia metalelor a marcat în ultimele decenii o dezvoltare impresionantă atît sub aspect teoretic fundamental cît și aplicativ, fiind prezentă în cele mai diferite domenii ale științei și tehnicii, de la energia nucleară la agricultură, de la biologie la minerit, construcții de mașini, electrotehnică, pînă la cele mai moderne și de vîrf domenii, cum sînt electronica și microelectronica.

Printre metalele și compușii lor cu cea mai mare pondere în activitatea umană, pe primele locuri se situează : aluminiul, fierul, calciul, sodiul, potasiul și magneziul, într-o ordine care, formal, coincide cu cea referitoare la răspîndirea lor în scoarța terestră.

Odată cu preocuparea de elaborare a noi materiale, moderne, cu proprietăți tehnico-economice superioare, a crescut ponderea și rolul metale-

lor rare (Ge, Ga, In, Tl), dar mai ales a celor greu fuzibile (Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W), care ocupă poziții aparte, datorită capacității lor de a forma:

— aliaje cu cele mai variate proprietăți, cum sînt cele dure, superdure, refractare, anticorosive, magnetice, rezistente electric, ușor fuzibile etc;

— cristale dielectrice speciale semiconductoare, luminescente, antiferoelectrice, piroelectrice, piezoelectrice, electrooptice etc.;

— compuși interstițiali: boruri, carburi, siliciuri, azoturi, fosfuri;

— oxizi dubli și compuși ceramici speciali;

— compuși metalorganici și compuși coordinativi;

— pulberi și pelicule de metale și oxizi.

O dezvoltare puternică au cunoscut-o lantanoidele și actinoidele, chimia celor din urmă fiind nemijlocit legată de tehnica nucleară contemporană.

În aceste condiții, chimia metalelor s-a structurat pe clase de combinații, în cadrul cărora alături de cele clasice (oxizi, hidroxizi, sulfuri, halogenuri, săruri ale oxoacizilor etc.) s-au dezvoltat clase noi, unele fiind situate la zone de interferență cu alte domenii ale chimiei sau cu alte ramuri ale științei. Printre acestea, în mod deosebit s-au diferențiat: chimia compușilor metalorganici, chimia compușilor coordinativi, chimia elementelor radioactive, bioanorganica etc.

Totodată, descoperirea și prepararea de noi materiale de sinteză fină și de mic tonaj, solicitate de tehnologiile avansate, au determinat conturarea unor domenii de mare interes, printre care se menționează: feritele, pigmenții anorganici, materialele ceramice speciale, cristalele electrice, fotoelectrice sau luminescente, sticlele metalice, compozitele speciale și multe altele, care, în viitorul nu prea îndepărtat, vor produce schimbări spectaculoase și imprevizibile în domeniile în care s-a implicat chimia metalelor. De pe acum, un loc aparte este rezervat sticlelor metalice, care se remarcă prin plasticitate superioară metalelor obișnuite, fiind materialele cele mai rezistente de care dispune tehnica contemporană.

De asemenea, compozitele speciale deschid căi noi în tehnologiile moderne, datorită posibilităților de sinteză a numeroase tipuri, caracterizate prin cele mai variate proprietăți, ele putînd fi foarte rigide sau flexibile, dure, înalt rezistente la tracțiune, încovoiere sau șoc, la temperaturi foarte joase sau foarte înalte, electroconductoare sau izolatoare, termoizolatoare sau neinflamabile etc., devenind din ce în ce mai mult utilizate, capabile să înlocuiască cu succes metalele comune. Printre acestea se numără și compozitele rezultate prin depunerea de filme metalice sau semiconductoare pe suporturi dielectrice (sticlă, ceramică, mase plastice). Interesul stîrnit pentru acest gen de compozite se datorește excelentelor proprietăți fizicochimice, dar mai ales posibilităților remarcabile, pe care le oferă substanțele sub formă peliculară proceselor de miniaturizare, în special în microelectronică, automatică, circuite integrate etc., care conduc la reducerea consumului de metal, energie și implicit a prețului de cost.

Folosind capacitatea liganzilor macrociclici de a funcționa ca receptori selectivi de cationi ai metalelor alcaline, s-au preparat *alcaluri*, anioni ai metalelor alcaline și criptați, cum este sodiura de sodiu $[Na^+ \subset 2.2.2.]^+Na^-$, cristale aurii, precum și *electruri*, compuși în care speța anionică este electronul.

O problemă fascinantă, care preocupă chimiştii în prezent, este găsirea unor compuşi macrociclici, capabili să evite incrustaţiile care provoacă scleroza arterelor. Deocamdată, aceştia şi-au găsit aplicaţiile în tratamentul litiazelor renale.

Aceste rezultate şi altele, care nu au fost enumerate, ne îndreptăţesc să credem, că prin aplicarea criptaţilor, va fi posibil accesul la o nouă chimie a metalelor. Mari dezvoltări se aşteaptă în domeniul biologiei, unde cu ajutorul lor se vor sintetiza noi molecule, mai sofisticate, capabile să stimuleze proprietăţile sistemelor reale.

Un capitol pasionant, care în trecut ar fi fost tratat ca o aventură fantastico-ştiinţifică, îl constituie şi sinteza elementelor transactinoide, dintre care pînă în prezent au fost obţinute: rutherfordul $_{104}Rf$, hahniul $_{105}Ha$ şi elementul 106. În prezent, s-a acreditat ideea obţinerii unor elemente supergrele cu $Z > 103$ şi posibilitatea completării perioadei a opta cu elemente avînd $Z > 118$, iar odată cu elementul 125 să înceapă ocuparea învelişului electronic $5g$, care s-ar termina cu elementul 154.

Perspectivele dezvoltării capitolelor speciale din cadrul chimiei metalelor sînt încurajatoare şi, deoarece nu există o limită a fanteziei secialiştilor, trebuie să ne aşteptăm la noi tipuri de materiale, care, cu siguranţă, vor împinge ştiinţa spre succese greu de imaginat.

1. Caracterizarea generală a metalelor

Dintre elementele chimice cunoscute, peste trei pătrimi sînt elemente metalice și ele se găsesc amplasate în sistemul periodic în partea stîngă, sub diagonala **B—Si—As—Te—Ar** (tabelul 1.1).

În linii generale, metalele sînt elemente chimice electropozitive, cu luciu caracteristic, opace, cu proprietăți mecanice speciale, conductibilități termice și electrice excepțional de mari și structură cristalină compactă. Toate sînt solide la temperatura obișnuită, cu excepția mercurului care este lichid, și se caracterizează prin insolubilitate în dizolvanți comuni, fiind solubile la cald numai în alte metale, cu formare de aliaje. Deoarece proprietățile metalice sînt caracteristice stărilor solidă și lichidă, multe dintre proprietățile lor, cum sînt luciul metalic, conductibilitatea termică și electrică, se păstrează și în stare lichidă, însă dispar în cea gazoasă . De altfel, vaporii lor sînt transparenți și nu conduc curentul electric.

Proprietățile caracteristice lor variind în limite relativ mari de la un metal la altul, se apreciază că unele elemente pot fi considerate mai „metalice" decît altele, din anumite puncte de vedere. Altfel spus, caracterul metalic nu poate fi determinat de o singură proprietate, ci numai de ansamblul proprietăților comune, reprezentative.

1.1. Legătura metalică

Teoria precuantică a legăturii metalice. Primele încercări de interpretare a legăturii metalice au fost făcute de K. Drude (1900) și apoi de H. Lorentz (1916), care pentru explicarea conductibilității electrice a metalelor au elaborat *teoria Drude-Lorentz* a electronilor liberi. Conform acestei teorii, o rețea metalică este formată din cationii rezultați prin ionizarea atomilor ce o compun și electronii de valență ai lor, alcătuind un „gaz" sau „nor" electronic, care nu părăsește rețeaua, aflîndu-se repartizat uniform printre golurile acesteia, unde efectuează o mișcare dezordonată, întocmai ca moleculele unui gaz oarecare. Deși teoria gazului electronic a explicat satisfăcător conductibilitatea termică și electrică, opacitatea și

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

Numerotarea nouă (ACS) ⟶
Numerotarea IUPAC ⟶
Numerotarea CAS ⟶

Blocul s		Blocul d										Blocul p					Gaze nobile
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
I A	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A			I B	II B	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII A
		III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B					III A	IV A	V A	VI A	VII A	
1 H 1,008																	2 He 4,003
3 Li 6,941	4 Be 9,012											5 B 10,81	6 C 12,01	7 N 14,01	8 O 16,00	9 F 19,00	10 Ne 20,18
11 Na 22,99	12 Mg 24,30											13 Al 26,98	14 Si 28,09	15 P 30,97	16 S 32,07	17 Cl 35,45	18 Ar 39,95
19 K 39,10	20 Ca 40,08	21 Sc 44,96	22 Ti 47,88	23 V 50,94	24 Cr 52,00	25 Mn 54,94	26 Fe 55,85	27 Co 58,93	28 Ni 58,69	29 Cu 63,55	30 Zn 65,39	31 Ga 69,72	32 Ge 72,61	33 As 74,92	34 Se 78,96	35 Br 79,90	36 Kr 83,80
37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,91	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,94	43 Tc 98,91	44 Ru 101,1	45 Rh 102,9	46 Pd 106,4	47 Ag 107,9	48 Cd 112,4	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 121,8	52 Te 127,6	53 I 126,9	54 Xe 131,3
55 Cs 132,9	56 Ba 137,3	57 La* 138,9	72 Hf 178,5	73 Ta 180,9	74 W 183,8	75 Re 186,2	76 Os 180,2	77 Ir 192,2	78 Pt 195,1	79 Au 197,0	80 Hg 200,0	81 Tl 204,4	82 Pb 207,2	83 Bi 209,0	84 Po 210,0	85 At 210,0	86 Rn 222,0
87 Fr 223	88 Ra 226	89 Ac** 227	104 Rf 261	105 Ha 262	106 Unh 263	107 Uns 262	108 Uno 265	109 Unn 266	Blocul f								
* LANTANOIDE				58 Ce 140,1	59 Pr 140,9	60 Nd 144,2	61 Pm 144,9	62 Sm 150,4	63 Eu 152,0	64 Gd 157,2	65 Tb 158,9	66 Dy 162,9	67 Ho 164,9	68 Er 167,3	69 Tm 168,9	70 Yb 173,0	71 Lu 175,0
** ACTINOIDE				90 Th 232,0	91 Pa 231,0	92 U 238,0	93 Np 237,0	94 Pu 239,1	95 Am 243,1	96 Cm 247,1	97 Bk 247,1	98 Cf 252,1	99 Es 252,1	100 Fm 257,1	101 Md 256,1	102 No 259,1	103 Lr 260,1

Greutățile atomice după IUPAC față de $^{12}C=12$ exact (Chemistry International 1988, 10, 3, pag. 94)

ACS — Societatea Americană de Chimie

IUPAC — International Union of Pure Applied Chemistry

CAS — Chemical Abstracts Service

proprietățile mecanice ale metalelor, în cazul legii lui Dulong și Petit se dovedește o necorcordanță între teorie și practică. Conform acestei legi, produsul dintre căldura specifică și masa atomică a elementelor în stare solidă este aproximativ egal cu 6 cal/grad. Deși teoretic la metale ar trebui să nu se respecte legea și să se obțină ~3 cal/grad, practic tocmai în cazul lor legea se respectă mai bine. Această contradicție, din care ar rezulta că electronii de conducție nu contribuie la căldura atomică a metalelor, a fost rezolvată prin aplicarea mecanicii cuantice.

Teoria cuantică a legăturii metalice. Pentru interpretarea cuantică a stării metalice au fost utilizate cele două metode fundamentale ale legăturii chimice: metoda legăturii de valență și metoda orbitalilor moleculari

Metoda legăturii de valență, dezvoltată de L. Pauling, consideră legătura metalică drept o covalență delocalizată pe direcțiile în care se află atomii în rețeaua cristalină. Deoarece perechile de electroni care leagă atomii dispun de o libertate limitată de mișcare, ei se pot deplasa numai pe anumite direcții preferențiale, și anume: patru direcții în cazul rețelelor cubice centrate intern și șase direcții în cazul rețelelor cubice compacte și hexagonal compacte. Starea reală a norului electronic din metal este descrisă de structurile limită de rezonanță, care, în cazul rețelei cubice centrate intern de sodiu metalic, sînt prezentate în figura 1.1. Privită din acest punct de vedere, legătura metalică trebuie înțeleasă ca o legătură ce se exercită între un număr mare de centre pozitive și electronii valențiali relativ independenți, fiind caracterizată de faptul că ea nu este nici saturată, nici orientată, nici localizată.

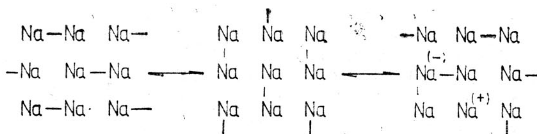


Fig. 1.1. Structurile limită ale rețelei cristaline de sodiu metalic.

Totodată, Pauling a dat noțiunea de *valență metalică*. Ea se referă la numărul de electroni cu care fiecare atom de metal participă efectiv la legătură în rețeaua cristalină și care este diferită de starea de oxidare a atomului în combinațiile sale.

Pentru stabilirea valenței metalice se procedează în felul următor: electronii din subnivelele de valență din atom se decuplează, își inversează spinul și se promovează în orbitalii vacanți din rețeaua metalică, astfel ca un orbital *np* sau *nd* să rămînă liber pentru a primi perechea de electroni a structurii ionice (tabelul 1.2). Valența metalică este dată de numărul de electroni necuplați de pe subnivelele din rețeaua metalică. Ea poate lua valori cuprinse între 1—6:

K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ge
1	2	3	4	5	6	6	6	6	6	5	4	3

Tabelul 1.2

Exemple de calcule a valenței metalice.

Atomul	Structura învelișurilor electronice exterioare	Subnivelele de valență în atom	Subnivelele în rețeaua metalică	Valența metalică
Sc	$3d^1 4s^2$	↑ — — — — | ↑↓ | — — —	↑ ↑ ↑ — — — — — — ×	3
Ti	$3d^2 4s^2$	↑ ↑ — — — | ↑↓ | — — —	↑ ↑ ↑ ↑ — — — — — ×	4
V	$3d^3 4s^2$	↑ ↑ ↑ — — | ↑↓ | — — —	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ — — — — ×	5
Cr	$3d^5 4s^1$	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ | ↑ | — — —	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ — — — ×	6
Mn	$3d^5 4s^2$	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ | ↑↓ | — — —	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ — — ×	6
Fe	$3d^6 4s^2$	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑ | ↑↓ | — — —	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ×	6
Co	$3d^7 4s^2$	↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑ | ↑↓ | — — —	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ×	6
Ni	$3d^8 4s^2$	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ | ↑↓ | — — —	↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ×	6
Cu	$3d^{10} 4s^1$	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ | ↑ | — — —	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ×	5
Zn	$3d^{10} 4s^2$	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ | ↑↓ | — — —	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑ ×	4

Valența metalică maximă este 6, deoarece acesta este numărul maxim de valențe pe care le poate realiza un atom în rețeaua cristalină, după cele 6 direcții în spațiu. Din această cauză, valoarea ei rămîne 6 chiar dacă numărul de electroni necuplați este mai mare (7 în cazul Mn, Co sau 8 la Fe).

Tăria legăturii metalice depinde de:

— numărul de atomi pe care se repartizează perechile de electroni de legătură, crescînd cu creșterea numărului de electroni din stratul de valență;

— raza atomică, în sensul că cu cît acestea au valori mai mici, se obțin legături mai puternice (elementele tranziționale *d*).

Valența metalică caracterizează o serie de proprietăți ale metalelor cum sînt: duritatea, densitatea, fuzibilitatea, tenacitatea, conductibilitatea, care, în general, cresc o dată cu creșterea valenței metalice.

Metoda orbitalilor moleculari (teoria benzilor sau a zonelor), elaborată de Fermi, Block, Brillouin, consideră legătura metalică drept o legătură covalentă puternic delocalizată, formată în cîmpul tuturor nucleelor, în care orbitalii moleculari formează benzi de energie.

Conform principiilor mecanicii cuantice, orbitalii moleculari de legătură formează porțiunea de cea mai joasă energie a benzilor de energie și este denumită *bandă de valență*. Ea este ocupată mai mult sau mai puțin cu perechi de electroni, în funcție de numărul de electroni din stratul de valență al metalului, constituind *banda de legătură* (fig. 1.2).

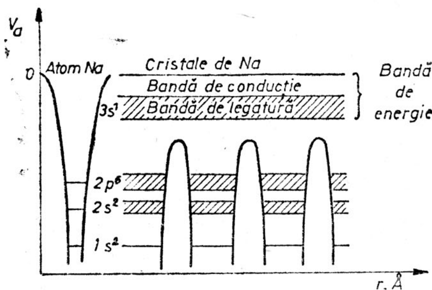


Fig. 1.2. Prezentarea comparativă a benzilor de energie într-un atom de sodiu și un cristal de sodiu.

Porțiunea neocupată constituie *banda de conducție*, unde pot circula electronii cînd se află sub influența unui cîmp de forțe (diferență de potențial electric, temperatură etc), determinînd conductibilitatea electrică, termică etc. a metalelor.

În funcție de gradul de ocupare cu perechi de electroni a benzii de legătură, se pot explica proprietățile fizice ale metalelor:

— *Metalele din grupele principale* care posedă 4 orbitali în stratul de valență (un orbital de tip *s* și 3 orbitali de tip *p*) și structuri cristaline de tip cub centrat intern sau hexagonal compact, *n* atomi de metal for-

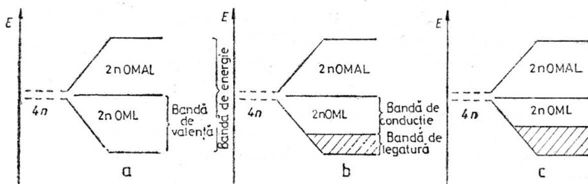


Fig. 1.3. Prezentarea comparativă a benzilor de energie într-un metal (*a*) și ocuparea lor cu electroni la metalele alcaline (*b*) și alcalino-pămîntoase (*c*).

mează $4n$ orbitali moleculari, dintre care: $2n$ sînt orbitali moleculari de legătură (OML) și restul de $2n$ sînt orbitali moleculari de antilegătură (OMAL), care se contopesc în benzi de energie (fig. 1.3).

La elementele alcaline avînd în stratul de valență un singur electron, perechile de electroni $n/2$ vor ocupa numai un sfert din banda de legătură, restul fiind bandă de conducție. În acest caz, ele realizează o legătură mai slabă între atomi, generînd proprietăți corespunzătoare: temperatura de topire și de fierbere joase, densități și durități mici, raze atomice mari și conductibilități electrice și termice mari. La elementele alcalino-pămîntoase, banda de legătură va fi ocupată în proporție mai mare (1/2), fapt care va determina o legătură mai puternică și variații corespunzătoare ale proprietăților.

Ocuparea cu electroni a benzii de legătură devine totală la metalele din grupa IV*A*, după care electronii metalelor din grupele următoare ocupă și porțiuni din banda orbitalilor moleculari de antilegătură, ceea ce va conduce la anularea efectului de legare a unui număr corespunzător de electroni din banda de legătură, cu variații corespunzătoare ale proprietăților.

— *Metalele tranziționale d* care posedă 6 orbitali în stratul de valență (un orbital de tip *s* și 5 orbitali de tip $(n-1)d$) și structuri cubice compacte sau hexagonale, n atomi de metal formează $6n$ orbitali moleculari dintre care: $3n$ sînt orbitali moleculari de legătură și $3n$ orbitali moleculari de antilegătură, care vor fi ocupați cu perechi de electroni, la fel ca și cei ai metalelor din grupele principale (fig. 1.4).

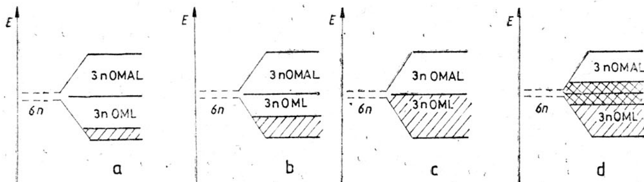


Fig. 1.4. Ocuparea cu electroni a benzilor de energie în cazul metalelor din grupele: III*B* (*a*), IV*B*—V*B* (*b*), VI*B* (*c*) și VII*B*—II*B* (*d*).

Pe cînd la elementele din grupa IIIB va fi ocupată numai un sfert din banda de valență, la elementele din grupele următoare banda de valență se va popula cu perechi de electroni în număr din ce în ce mai mare, astfel că la grupa VIB ea va fi ocupată în întregime cu perechi de electroni. La metalele din grupele VIIB—IIB se vor ocupa cu perechi de electroni și benzile orbitalilor de antilegătură, anulînd efectul de legare al unui număr egal de electroni din benzile de legătură, rămînînd ca orbitali moleculari de nelegătură să fie localizați la un singur atom.

Creșterea și apoi scăderea numărului perechilor de electroni în banda de legătură afectează în mod corespunzător proprietățile fizice. Astfel, pe cînd la metalele din grupele IIIB—VIB temperaturile de topire și fierbere, densitățile și duritățile cresc, iar razele atomice și conductibilitățile termice și electrice scad, la cele din grupele VIIB—IIB ele variază invers.

Pe baza teoriei benzilor se pot explica proprietățile electrice ale solidelor. În funcție de natura atomilor și de structura cristalului, cele două benzi de valență și de conducție pot să se acopere sau nu, în ultimul caz fiind separate printr-o bandă interzisă. După poziția relativă a celor două benzi, una în raport cu cealaltă, și după modul de ocupare cu electroni a benzii de valență (fig. 1.5), substanțele se pot clasifica în:

— *izolatori* (dielectrici), cînd atît banda de valență cît și cea de conducție sînt complet ocupate de electroni, iar lungimea benzii interzise este mai mare de **3** eV;

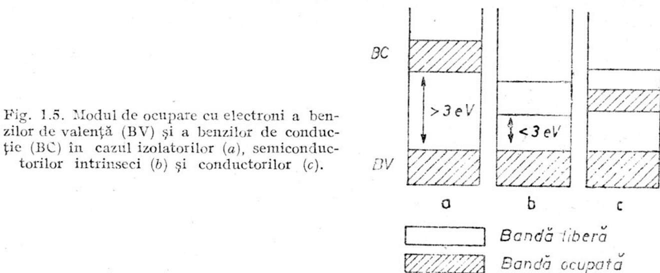


Fig. 1.5. Modul de ocupare cu electroni a benzilor de valență (BV) și a benzilor de conducție (BC) în cazul izolatorilor (*a*), semiconductorilor intrinseci (*b*) și conductorilor (*c*).

— *semiconductori intrinseci*, cînd banda de valență este complet ocupată de electroni, iar banda de conducție este liberă. Distanța dintre cele două benzi (banda interzisă) trebuie să fie mai mică decît **3** eV;

— *conductori* (metale), cînd banda de valență este complet ocupată de electroni, iar banda de conducție este incomplet ocupată de electroni.

1.2. Clasificarea metalelor după configurația electronică

Structural metalele se clasifică, după tipul orbitalului în care se plasează electronul distinctiv, în blocuri *s*, *p*, *d* și *f*.

Metalele din blocul s se află situate în grupele IA și IIA. Ele au elec-

tronul distinctiv situat într-un orbital exterior s și configurațiile exterioare ale învelișurilor de tipul:

— $np^6(n+1)s^1$ — metalele alcaline: $_{11}Na$, $_{19}K$, $_{37}Rb$, $_{55}Cs$, $_{87}Fr$;

— $np^6(n+1)s^2$ — metalele alcalino-pămîntoase: $_{12}Mg$, $_{20}Ca$, $_{38}Sr$, $_{56}Ba$, $_{88}Ra$

cu excepția primelor elemente, $_3Li$ și $_4Be$, care au configurațiile de tipul $2s^1$ respectiv $2s^2$.

Metalele din blocul p sînt situate în grupele III*A*—VI*A* și au configurațiile exterioare ale învelișurilor electronice de tipul:

— ns^2p^1 — pentru $_{13}Al$, $_{31}Ga$, $_{49}In$, $_{81}Tl$;

— ns^2p^2 — pentru $_{32}Ge$, $_{50}Sn$, $_{82}Pb$;

— ns^2p^3 — pentru $_{51}Sb$, $_{83}Bi$;

— ns^2p^4 — pentru $_{84}Po$.

Metalele din blocul d sînt amplasate în grupele III*B*—VIII*B* și I*B*—II*B*, avînd electronul distinctiv situat într-un orbital $(n-1)d$ și configurația ideală a învelișului electronic exterior de forma generală: $(n-1)d^{1-10}ns^2$.

Metalele din grupele I*B* și II*B* deși nu sînt metale tranziționale veritabile datorită orbitalilor $(n-1)d$ complet ocupați cu electroni, deci cu structură $d^{10}s^{1-2}$, se studiază împreună cu elementele tranziționale, mai ales din cauza proprietăților asemănătoare de a forma combinații coordinative.

Metalele din blocul d alcătuiesc trei serii de cîte 10 elemente și începutul unei a patra serii, reprezentată deocamdată de actiniu $_{89}Ac$, rutherfordiu $_{104}Rf$ și hahniu $_{105}Ha$ și elementele 106-109

— seria I-ii: [Ar] $3d^{1-10}4s^2$: $_{21}Sc$, $_{22}Ti$, $_{23}V$, $_{24}Cr$, $_{25}Mn$, $_{26}Fe$, $_{27}Co$, $_{28}Ni$, $_{29}Cu$, $_{30}Zn$;

— seria a II-a: [Kr]$4d^{1-10}5s^2$: $_{39}Y$, $_{40}Zr$, $_{41}Nb$, $_{42}Mo$, $_{43}Tc$, $_{44}Ru$, $_{45}Rh$, $_{46}Pd$, $_{47}Ag$, $_{48}Cd$;

— seria a III-a: [Xe]$4f^{14}$ $5d^{1-10}6s^2$: $_{57}La$, $_{72}Hf$, $_{73}Ta$, $_{74}W$, $_{75}Re$, $_{76}Os$, $_{77}Ir$, $_{78}Pt$, $_{79}Au$, $_{80}Hg$;

— seria a IV-a: [Rn]$6d^{1-10}$ $7s^2$: $_{89}Ac$, $_{104}Rf$, $_{105}Ha$, $_{106}Unh$; $_{107}Uns$; $_{108}Uno$; $_{109}Unn$

Metalele din grupa VIII*B* alcătuiesc trei *triade*:

— triada fierului: Fe, Co, Ni;

— triada paladiului: Ru, Rh, Pd;

— triada platinei: Os, Ir, Pt,

ultimele două triade alcătuind *familia platinei*. În cadrul acesteia ele se studiază pe *diade*: diada Ru—Os; diada Rh—Ir și diada Pd—Pt.

Metalele din blocul f conțin electronul distinctiv într-un orbital $(n-2)f$, avînd configurația electronică „ideală" a stratului exterior de tipul: $(n-2)f^{1-14}(n-1)d^1ns^2$. Ele alcătuiesc două serii analoage de cîte 14 elemente:

— seria $4f$: *lantanoidele* (Ln) cu configurația electronică generală: [Xe]$4f^{1-14}$ $5d^16s^2$: $_{58}Ce$, $_{59}Pr$, $_{60}Nd$, $_{61}Pm$, $_{62}Sm$, $_{63}Eu$, $_{64}Gd$, $_{65}Tb$, $_{66}Dy$, $_{67}Ho$, $_{68}Er$, $_{69}Tm$, $_{70}Yb$, $_{71}Lu$;

— seria $5f$: *actinoidele* (An) cu configurație electronică generală:

[Rn]$5f^{1-14}$ $6d^17s^2$: $_{90}Th$, $_{91}Pa$, $_{92}U$, $_{93}Np$, $_{94}Pu$, $_{95}Am$, $_{96}Cm$, $_{97}Bk$, $_{98}Cf$, $_{99}Es$, $_{100}Fm$, $_{101}Md$, $_{102}No$, $_{103}Lr$.

2. Răspîndirea metalelor în scoarța terestră. Metode de preparare

2.1. Răspîndirea metalelor în scoarța terestră. Minereuri

Comparativ cu cele mai răspîndite elemente din scoarța terestră, după oxigen (47,5%) și siliciu (28%), pe primele locuri se situează numai metale, în frunte cu aluminiul (7,5%), urmat de fier (5,1%), calciu (3,5%), sodiu (2,6%), potasiu (2,4%) și magneziu (2,1%).

Cu toate acestea, marea majoritate a metalelor, în special cele din blocurile *p*, *d* și *f*, împreună cu restul elementelor nemetalice, se găsesc răspîndite abia în proporție de 0,52% în greutate (fig. 2.1). Forma cea mai frecventă în care apar ele o constituie aceea de combinații chimice (oxizi, sulfuri, carbonați, sulfați etc.), metalele nobile fiind întîlnite și în stare liberă (native).

Combinațiile naturale mai mult sau mai puțin omogene, componente ale rocilor, se numesc *minerale*, iar atunci cînd formează acumulări care pot constitui surse de materii prime de interes industrial, ele se numesc *minereuri*, respectiv *minereuri metalifere* în cazul celor cu conținut de metal.

După compoziția chimică, principalele minerale metalifere se clasifică în:

— *metale native:* aurul, argintul, metalele platinice și în mai mică măsură, mercurul, cuprul, stibiul și bismutul;

— *sulfuri și sulfosăruri: calcozina* (Cu_2S), *argentitul* (Ag_2S), *galena* (PbS), *blenda* (ZnS), *cinabrul* (HgS), *nichelina* (NiAs), *calcopirita* ($CuFeS_2$), *stibina* (Sb_2S_3), *covelina* (CuS), *bismutina* (Bi_2S_3), *molibdenita* (MoS_2), *pirita* (FeS_2);

— *compuși halogenați: fluorina* (CaF_2), *criolita* (Na_3AlF_6), *sarea gemă* (NaCl), *silvina* (KCl), *carnalita* ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$);

— *oxizi și hidroxizi: corindonul* (α-Al_2O_3), *hematita* (α-Fe_2O_3), *ilmenita* ($FeO \cdot TiO_2$), *magnetita* (Fe_3O_4), *rutilul* (TiO_2), *casiteritul* (SnO_2), *piroluzita* (MnO_2), *pechblenda* (U_3O_8), *hidrargilita* ($[Al(OH)_3]_n$), *bauxita* (AlO(OH)), *limonita* ($HFeO_2 \cdot aq$);

— *carbonați: calcita* ($CaCO_3$), *magnezita* ($MgCO_3$), *dolomita* ($CaMg(CO_3)_2$) *siderita* ($FeCO_3$), *malachitul* ($Cu_2(CO_3)(OH)_2$), *azuritul* ($Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$);

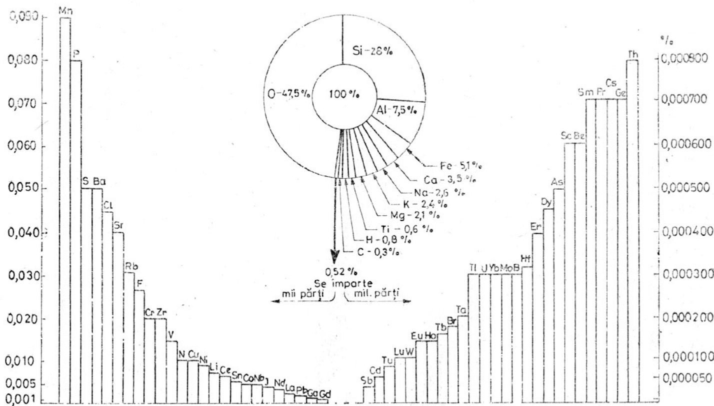


Fig. 2.1. Diagrama distribuției elementelor în scoarța terestră.

— *sulfați : baritina* ($BaSO_4$), *celestina* ($SrSO_4$), *gipsul* ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), *mirabilitul* ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) ;

— *oxosăruri : monazita* (Ce, La,.)(PO_4), *apatita* ($Ca_5(PO_4)_3Cl$), *wolframitul* ((Mn, Fe)WO_4), *zirconiul* ($ZrSiO_4$).

2.2. Prepararea minereurilor

Deoarece, așa cum rezultă din lucrările de exploatare minieră, materiile prime cu conținut de metal nu pot fi utilizate direct în vederea extragerii elementelor utile, ele se supun la o succesiune de operații de preparare.

Aceste operații urmăresc îndepărtarea sterilului, concentrarea și transformarea compusului util într-o formă chimică adecvată tehnologiei de extracție a metalului respectiv, sub forma unui produs bogat în unul sau mai mulți componenți utili, denumit *concentrat*. În acest scop se folosesc operații de preparare pe cale mecanică (sfărîmarea, măcinarea, clasarea, separarea și concentrarea) și operații pe cale termică (uscarea, prăjirea, calcinarea și aglomerarea).

Operațiile de preparare pe cale mecanică urmăresc reducerea dimensiunilor materialului brut pînă la limitele cerute de procesul tehnologic utilizat, separarea de steril și concentrarea minereurilor pînă la un anumit conținut de substanțe utile.

Sfărîmarea și măcinarea. În funcție de dimensiunile materialului, sfărîmarea și măcinarea se execută cu utilaje speciale (concasoare, valțuri, mori cu bile etc.).

Clasarea. Pentru separarea materialului pe diferite clase de dimensiuni se face o clasare *volumetrică*, care se realizează pe grătare și ciururi (ciuruirea) sau o clasare *gravimetrică*, pe baza diferenței dintre vitezele de cădere a particulelor minerale de diferite dimensiuni într-un curent orizontal sau vertical de apă sau aer. Dintre clasoarele hidraulice cităm : clasorul piramidal, conul clasor, clasorul mecanic cu greblă, clasorul mecanic cu spirală, clasorul cu cuvă, hidrociclonul etc., iar dintre cele pneumatice, clasorul pneumatic cu pulsații, cicloanele pneumatice etc.

În figura 2.2 este reprezentat un hidroclasor cu separare în curent vertical ascendent. Materialul de separat se lasă să cadă pe un ciur înclinat montat în camera aparatului. Din partea de jos se introduce un curent de apă ascendent și un curent de aer. Fracțiunea ușoară este antrenată în sus și trecută peste un prag, iar materialul greu cade la fund, fiind transportat de un elevator.

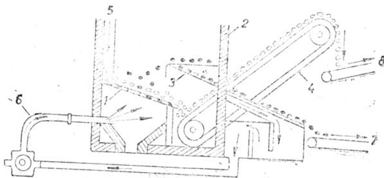


Fig. 2.2. Secțiune printr-un hidroclasor cu separare în curent ascendent :
1 — ciur înclinat ; *2* — camera aparatului ; *3* — prag ; *4* — elevator ; *5* — alimentare cu minereu ; *6* — aer și apă ; *7* — mineral util ; *8* — steril.

Concentrarea. Pentru ca substanțele minerale să poată fi utilizate cît mai economic în procesele metalurgice, în afară de anumite dimensiuni, trebuie să aibă și un conținut optim de elemente utile. În acest scop ele sînt supuse concentrării, operație prin care se realizează îndepărtarea sterilului din masa minerală brută (minereu) și, eventual, separarea mineralelor utile între ele.

Printre procedeele de concentrare și îmbogățire se numără și unele metode specifice, care acționează pe baza unor proprietăți particulare ale mineralelor cum sînt: cele *magnetice*, utilizate în cazul mineralelor cu permeabilitate magnetică suficient de mare spre a fi atrase de polii unui electromagnet industrial; *radiometrice*, pentru mineralele radioactive; *manuale*, pentru mineralele care pot fi separate după culoare, luciu, formă și altele; ori metode *electrostatice*, care separă mineralele pe bază de diferență de conductibilitate, în cădere pe un plan înclinat format din două plăci despărțite și încărcate electric diferit.

Dintre metodele de concentrare utilizate mai des cităm: zețajul, concentrarea pe mese, amalgamarea, flotația și cianurarea.

— *Concentrarea prin zețaj* se realizează în aparate formate din două compartimente alimentate cu apă (fig. 2.3). Într-unul se află un ciur pe care se depune materialul de separat, iar în celălalt un piston care execută mișcări de sus în jos, obligînd materialul din primul compartiment să se așeze pe ciur în ordinea densităților.

— *Concentrarea pe mese* are loc pe suprafețe plane construite din lemn, în special oscilante, cu o anumită înclinare, pe care materialul fin măcinat se separă după dimensiuni și densitate, pe principiul fenomenului de aluvionare întîlnit în natură (fig. 2.4).

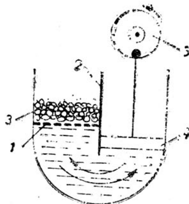


Fig. 2.3. Secțiune printr-un separator prin zețaj:

1 — ciur; *2* — perete despărțitor; *3* — minerale depuse în ordinea densităților; *4* — piston; *5* — motor cu excentric.

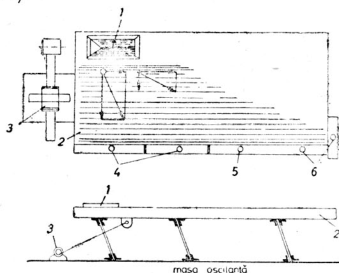


Fig. 2.4. Secțiune orizontală și transversală a unei mese oscilante:

1 — alimentare; *2* — suprafață oscilantă; *3* — motor cu excentric; *4* — steril; *5* — produse medii; *6* — concentrat.

— *Amalgamarea* este un caz particular de separare a aurului și argintului pe mese oscilante, atunci cînd se găsesc dispersate fin în roci, în stare nativă. În acest caz, materialul fin măcinat și amestecat cu apă se trece pe mese speciale de amalgamare, formate din lemn acoperit cu tablă de cupru

amalgamat. Periodic, amalgamul se trece în retorte de fontă și se încălzește la 360—400°C, cînd mercurul distilă, iar în rezidiu rămîn metalele nobile. La noi în țară, astfel de instalații se găsesc la Gura-Barza (Brad).

— *Flotația* este cea mai importantă și răspîndită metodă industrială de separare și concentrare pe cale umedă a minereurilor metalifere neferoase. Procedeul se bazează pe diferența dintre proprietățile superficiale ale suprafețelor particulelor minerale. Datorită acestor proprietăți unele minerale plutesc sub formă de pulberi fine la suprafața apei (minerale *hidrofobe*—neudabile), iar altele nu plutesc (*hidrofile*—udabile). Capacitatea de plutire a mineralelor se poate crea sau distruge cu ajutorul unor reactivi chimici capabili să modifice proprietățile superficiale ale particulelor minerale. După modul cum influențează acest fenomen, reactivii de flotație se împart în:

— *spumanți*, reactivi care formează și stabilizează spuma, cînd în amestecul de apă și material măcinat se introduc bule de aer, favorizînd alipirea lor la suprafața particulelor minerale, făcîndu-le să plutească (fig. 2.5). Din această grupă fac parte: uleiul de pin, uleiul de terebentină, crezolul, xilidina și alții;

— *colectori*, reactivi care măresc caracterul hidrofob al mineralelor, reducînd udabilitatea și făcîndu-le să plutească mai ușor. În calitate de colectori se folosesc: xantații, acizii ditiofosforici, toluidina, xilidina, acidul oleic și alții;

— *depresanți*, reactivi care anulează mai mult sau mai puțin flotabilitatea naturală a mineralelor. Se utilizează în flotația selectivă pentru a diminua flotabilitatea unuia sau a mai multor componenți minerali în timp ce unii flotează. Depresanții cei mai utilizați sînt: cianurile, sulfurile, sulfații și hidroxizii alcalini, silicatul de sodiu etc.;

— *activanți*, substanțe care distrug efectul depresanților, redînd particulelor minerale proprietățile inițiale spre a flota. Printre ei se află: laptele de var, sulfura de sodiu, sulfatul de cupru, acidul sulfuric etc.

Pentru separarea și concentrarea mineralelor pe baza fenomenului de flotație, s-au construit celule de flotație (fig. 2.6) în care se asigură crearea următoarelor condiții de lucru:

— producerea unei suspensii minerale prin amestecarea și agitarea materialului fin măcinat cu apă;

— formarea unei spume prin suflarea unui curent de aer și adăugarea de spumanți și colectori;

— modificarea proprietăților superficiale ale unor substanțe din amestec prin adaos de activanți sau depresanți.

În cazul minereurilor complexe se utilizează *flotația mixtă selectivă*, cînd mineralele utile se flotează pe rînd, unul cîte unul, celelalte depresîndu-se, după care se activează tot pe rînd, pînă se extrag toate. La noi în țară, importante instalații de flotație se găsesc montate la Baia Mare, Baia-Sprie, Cavnic, Gura Barza, Zlatna, și alte localități.

— ***Cianurarea*** este un caz particular de extracție a metalelor nobile native (aur, argint), foarte fin dispersate în roci. În acest scop, rocile respective se macină fin în mori cu bile, iar pulberile se tratează cu soluții de cianuri alcaline (0,1%), în prezența oxigenului din aer, timp de 24 de ore, cînd metalele nobile se solubilizează sub formă de combinații complexe, pe

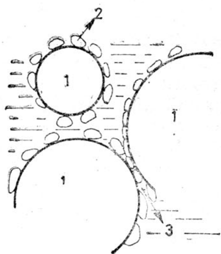


Fig. 2.5. Bule de aer alipite la suprafața particulelor minerale:
1 — particule minerale; *2* — bule de aer; *3* — lichid.

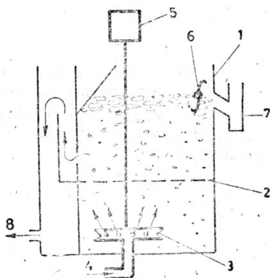


Fig. 2.6. Secțiune printr-o celulă de flotație:
1 — cutia celulei; *2* — grătar de lemn; *3* — rotor; *4* — aer comprimat; *5* — motor acționare rotor; *6* — paletă colectoare; *7* — jgheab colector de spumă; *8* — evacuarea tulburelii.

baza reacției:

$2M + 4NaCN + 1/2O_2 + H_2O = 2Na[M(CN)_2] + 2NaOH$; $M = Au, Ag, Cu$. Din leșiile bogate în cianuri complexe se precipită metalele nobile cu pulbere de zinc, prin metoda cementării (v. reducerea pe cale umedă).

Operațiile de preparare pe cale termică se aplică concentratelor obținute prin metodele anterioare. Ele sînt de mai multe feluri și în succesiunea lor urmăresc:

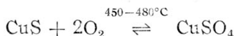
— *uscarea*, adică îndepărtarea umidității totale a concentratelor prin încălzire între 450—900°C, în instalații speciale (tobe de uscare);

— *prăjirea* în prezenta aerului, care se aplică concentratelor sulfuroase. Ea poate fi *oxidantă*, atunci cînd se lucrează la temperaturi înalte (800—900°C), iar sulfurile se transformă în oxizi:



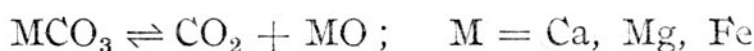
$$2MS + 3O_2 \xrightarrow{800-900°C} 2MO + 2SO_2; \quad M = Cu,\ Pb,\ Zn$$

sau poate fi *sulfatizantă*, atunci cînd oxidarea sulfurilor are loc la temperaturi joase (450—480°C), de exemplu:



$$CuS + 2O_2 \overset{450-480°C}{\rightleftharpoons} CuSO_4$$

— *disocierea termică*. În condițiile de temperatură la care se desfășoară procesele pirometalurgice, se favorizează, printre altele, și disocierea termică a carbonaților din minereuri și fondanți:



$$MCO_3 \rightleftharpoons CO_2 + MO; \quad M = Ca,\ Mg,\ Fe$$

— *aglomerarea*. Spre a putea fi supuse procedeelor pirometalurgice de reducere, concentratele pulverulente de oxizi metalici se aglomerează

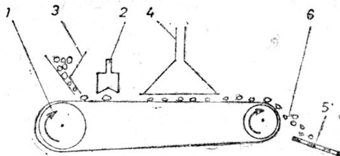


Fig. 2.7. Instalaţie de aglomerare cu bandă: 1 — bandă transportoare; 2 — arzător; 3 — alimentator; 4 — nişe evacuare gaze; 5 — ciur; 6 — material aglomerat.

prin sinterizare, sub forma unor bulgări de dimensiuni mai mari sau mai mici. Aglomerarea se realizează cu ajutorul unor cuptoare cu masă rotativă sau cu bandă (fig. 2.7), iar materialul supus aglomerării este umectat şi amestecat cu var, praf de cocs şi cărbuni.

2.3. Metode de obţinere a metalelor

În funcţie de natura minereurilor, de specia metalică ce urmează a fi extrasă, principalele metode specifice utilizate la prepararea metalelor pot fi clasificate în:

— metode de reducere pe cale uscată sau pe cale umedă;
— metode de disociere termică (v. purificarea metalelor);
— metode electrolitice în topituri sau soluţii apoase.

Metodele de reducere pe cale uscată sînt reacţii oxido-reducătoare care utilizează reducători cu afinitate chimică faţă de oxigen, mai mare decît a metalului ce urmează a fi extras. După natura reducătorului, acestea pot fi clasificate în metode de reducere cu:

— carbon (cocs), monoxid de carbon, carburi;
— hidrogen molecular, hidruri;
— metale (metalotermice).

În cadrul acestor metode, reducătorii se combină cu oxigenul din oxizii metalici pe care îi reduc la metalul respectiv, ei oxidîndu-se complet sau pînă la oxidul său inferior.

Procedeele de reducere cu carbon şi monoxid de carbon sînt cele mai vechi şi mai simple procedee pirometalurgice de obţinere a metalelor din oxizii lor. Ele au loc cu acei oxizi metalici, a căror variaţie a entalpiei libere de formare depăşeşte pe cea corespunzătoare obţinerii monoxidului sau dioxidului de carbon, fiind posibile următoarele reacţii de reducere:



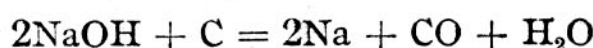
$$MO + C = M + CO \text{ (reacţie directă)}$$



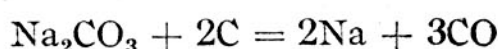
$$MO + CO = M + CO_2 \text{ (reacţie indirectă)}$$

Pe această cale se pot prepara metale, utilizînd alte combinaţii ale lor. În trecut, cînd nu se cunoştea procedeul de electroliză a topiturilor, sodiul şi

potasiul se obţineau prin reducerea hidroxizilor sau a carbonaţilor cu cărbune în retorte de fier, la temperaturi înalte:



$$2NaOH + C = 2Na + CO + H_2O$$



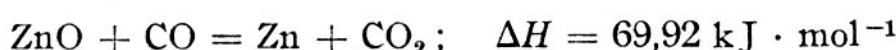
$$Na_2CO_3 + 2C = 2Na + 3CO$$

Pentru captarea şi îndepărtarea elementelor dăunătoare calităţii metalului (S, P, As etc.), toate topiturile reducătoare se efectuează în prezenţă de *fondanţi*, substanţe care au rolul de a forma cu sterilul soluţii solide de silicaţi denumite *zguri*. Avînd o diferenţă mare de densitate şi fiind nemiscibilă cu metalul, zgura constituie o fază lichidă distinctă ce pluteşte deasupra metalului topit, putînd fi uşor îndepărtată. Alegerea fondanţilor se face în funcţie de caracterul sterilului. În cazul sterilelor acide se utilizează fondanţi bazici (piatra de var, oxidul de fier), iar sterilele bazice reclamă fondanţi acizi (nisip cuarţos, silicaţi acizi, borax). Pe această cale se prepară industrial zincul, cadmiul şi plumbul. Metoda nu poate fi utilizată în cazul metalelor care se reduc la temperaturi înalte, deoarece ar favoriza obţinerea de carburi (Al, Mo, W, Mn, Ti, Zr, Fe, Co, Ni, Cr).

— *Obţinerea zincului.* Concentratul de oxid de zinc în amestec cu cocs se introduce în retorte (fig. 2.8) care se încălzesc la 1100—1300 °C, cînd are loc simultan reducerea şi distilarea zincului:



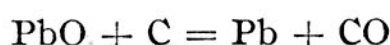
$$ZnO + C = Zn + CO; \quad \Delta H = 238{,}64\ kJ \cdot mol^{-1}$$



$$ZnO + CO = Zn + CO_2; \quad \Delta H = 69{,}92\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Se obţine zinc brut cu 97—98% Zn.

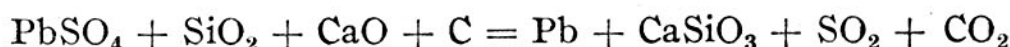
— *Obţinerea plumbului.* Concentratele de oxid de plumb în amestec cu cocs se încălzesc la 500—600 °C, în cuptoare verticale (fig. 2.9), în prezenţă de SiO_2 şi CaO pentru îndepărtarea urmelor de $PbSO_4$:



$$PbO + C = Pb + CO$$



$$PbO + CO = Pb + CO_2; \quad \Delta H = -127{,}27\ kJ \cdot mol^{-1}$$



$$PbSO_4 + SiO_2 + CaO + C = Pb + CaSiO_3 + SO_2 + CO_2$$

Rezultă plumb brut cu 92—90% Pb şi mici cantităţi de Au, Ag, Cu, As, Sb, Bi, Zn, Fe etc.

Pe baza acestor procedee se prepară zincul şi plumbul, la noi în ţară, la Uzina chimico-metalurgică din Copşa-Mică.

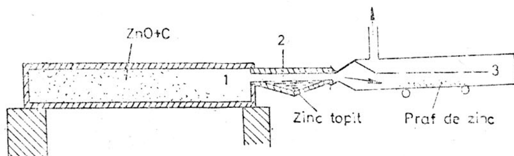
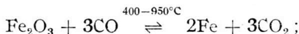


Fig. 2.8. Retortă pentru prepararea zincului:
1 — retortă propriu-zisă; *2* — cameră de condensare; *3* — evacuare la coş.

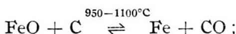
— *Obținerea fontei* este un caz particular de reducere cu carbon, deoarece se obțin aliaje fier-carbon, cu conținut variabil de carbon, siliciu, fosfor, sulf etc. Oxizii de fier se reduc cu cocs în prezență de fondanți corespunzători, în instalații denumite *furnale înalte* (fig. 2.10). În partea superioară a furnalului predomină reacțiile de reducere indirecte, efectul global fiind exoterm:



$$Fe_2O_3 + 3CO \overset{400-950°C}{\rightleftharpoons} 2Fe + 3CO_2;$$

$$\Delta H = -26{,}37\ kJ \cdot mol^{-1}$$

În zona inferioară a furnalului au loc reacții endoterme de reducere directă și de carburare a fierului:



$$FeO + C \overset{950-1100°C}{\rightleftharpoons} Fe + CO;$$

$$\Delta H = 143{,}60\ kJ \cdot mol^{-1}$$

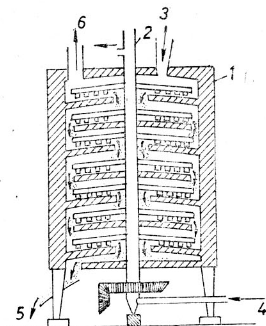
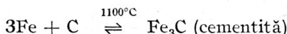


Fig. 2.9. Cuptor vertical pentru obținerea plumbului: *1* — cuptor; *2* — ax; *3* — încărcare; *4* — aer; *5* — plumb brut; *6* — gaze coș.



$$3Fe + C \overset{1100°C}{\rightleftharpoons} Fe_3C \text{ (cementită)}$$

Cementita (Fe_3C) se dizolvă în fierul topit, rezultînd un aliaj de fier-carbon (fonta brută). După conținutul în carbon, siliciu și alte elemente (în %), deosebim mai multe tipuri de fonte:

— fonta albă (dură): 2—4 C; 0,6—1,6 Si; 0,15—15 Mn; 0,1—0,9 P;
— fonta cenușie: 2—4 C; 1,2—5 Si; 0,5—1,3 Mn; 0,1—0,6 P;
— fonta maleabilă: 0,2—3 C; 0,6—1,4 Si; 0,07—0,6 Mn; 0,06—0,12 P;
— fonta perlitică: 2,4—3,5 C; 0,5—1,5 Si.

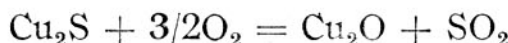
La noi în țară, furnale de mare capacitate (700—1700 m^3) se găsesc instalate la combinatele metalurgice de la Reșița, Hunedoara, Galați, Călărași.

— *Obținerea cuprului* este un alt caz particular de obținere a metalului pe cale pirometalurgică, de astă dată prin intermediul matelor. Deoarece la reducerea oxizilor de cupru cu cărbune are loc o pierdere apreciabilă de cupru metalic, care trece nerecuperabil în zgură, s-a elaborat un procedeu ingenios bazat pe marea afinitate a cuprului pentru sulf. Acest procedeu constă din topirea concentratelor de oxizi de cupru cu sulf sau sulfuri metalice (FeS), în prezență de nisip și cărbune, în cuptoare verticale cu cuvă, cînd rezultă sulfura cuproasă:

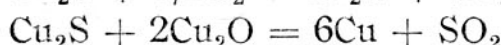


$$2CuO + FeS + SiO_2 + C = Cu_2S + FeSiO_3 + CO$$

Sulfura cuproasă topită are proprietatea de a se amesteca în orice proporție cu sulfura de fier, rezultînd așa-zisa *mată cuproasă* ($Cu_2S \cdot FeS$), conținînd 20—45% Cu. Ulterior, prin topire oxidantă (convertizarea matelor) la 1000—1200°C, în prezența de SiO_2, se obține cupru brut de convertizor cu 93—98% Cu (v. purificarea metalelor):



$$Cu_2S + 3/2O_2 = Cu_2O + SO_2$$



$$Cu_2S + 2Cu_2O = 6Cu + SO_2$$

ZONA DE PREÎNCĂLZIRE
ZONA I-a DE REDUCERE INDIRECTĂ

$3Fe_2O_3 + CO \xrightleftharpoons{400°C} 2Fe_3O_4 + CO_2$

$2Fe_3O_4 + 2CO \xrightleftharpoons{500°C} 6FeO + 2CO_2$

$6FeO + 6CO \xrightleftharpoons{650-950°C} 6Fe + 6CO_2$

$CaCO_3 \xrightleftharpoons{900°C} CaO + CO_2$

$CO_2 + C \xrightleftharpoons{900°C} 2CO$

ZONA II-a DE REDUCERE DIRECTĂ

$FeO + C \xrightleftharpoons{950-1100°C} Fe + CO$

$3Fe + C \xrightarrow{1100°C} Fe_3C$

$C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$

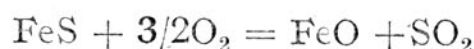
$CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$

FORMAREA ZGURII

TOPIREA FONTEI

Fig. 2.10. Secțiune printr-un furnal înalt de producere a fontei, cu indicarea temperaturii și reacțiilor în diferite zone:
1 — pîlnie de încărcare cu minereu, cocs și fondanți; 2 — clopot conic; 3 — gaz de furnal; 4 — cuvă superioară; 5 — cuvă mijlocie; 6 — cuvă inferioară; 7 — pîntec furnal; — 8 — etalaj; 9 — creuzet; 10 — aer cald; 11 — canal inelar pentru aer cald; 12 — guri de vînt; 13 — gură de zgură; 14 — oală de transportare a zgurii topite; 15 — gură de fontă; 16 — oală de transportare a fontei topite.

Fierul din sulfura de fier, după oxidare trece în zgură și se îndepărtează:



$$FeS + 3/2O_2 = FeO + SO_2$$

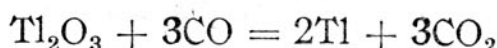


$$FeO + SiO_2 = FeSiO_3$$

Pe această cale se prepară cuprul la noi în țară, în instalațiile de la Baia-Mare și Firiza.

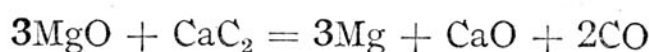
Procedee de reducere cu monoxid de carbon sau carburi. În afară de reducerile cu monoxid de carbon, considerate ca etape succesive în cadrul

reducerilor cu carbon, se cunosc și procedee de reducere a unor oxizi metalici cu monoxid de carbon:



$$Tl_2O_3 + 3CO = 2Tl + 3CO_2$$

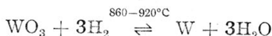
De asemenea, unii oxizi metalici se reduc eficient cu carburi metalice. De exemplu:



$$3MgO + CaC_2 = 3Mg + CaO + 2CO$$

Procedee de reducere cu hidrogen molecular. Oxizii, halogenurile, sulfurile, unii compuși oxigenați sau combinațiile complexe ale metalelor se pot reduce la cald cu hidrogen molecular.

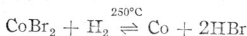
— *Oxizii metalici* care au căldură de formare destul de mică se reduc în atmosferă de hidrogen, la temperaturi care variază în limite foarte largi, în funcție de natura oxidului, pe baza unor reacții reversibile, exoterme, rezultînd pulberi metalice fine, piroforice. De exemplu:



$$WO_3 + 3H_2 \overset{860-920°C}{\rightleftharpoons} W + 3H_2O$$

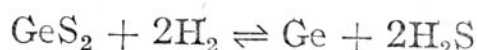
Pe această cale se pot prepara pulberi metalice fine de crom, molibden, wolfram, mangan sau fier.

— *Halogenurile metalice*, mai ales ale metalelor tranziționale (V, Cr, Mo, Mn, Co etc), se reduc ușor în atmosferă de hidrogen molecular:

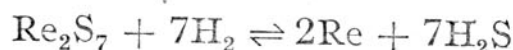


$$CoBr_2 + H_2 \overset{250°C}{\rightleftharpoons} Co + 2HBr$$

— *Sulfurile metalelor*, de asemenea, se pot reduce la cald în atmosferă de hidrogen molecular. De exemplu:

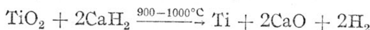


$$GeS_2 + 2H_2 \rightleftharpoons Ge + 2H_2S$$

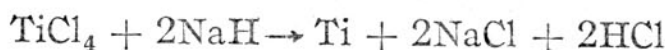


$$Re_2S_7 + 7H_2 \rightleftharpoons 2Re + 7H_2S$$

Procedee de reducere cu hidruri. Unii oxizi precum și unele halogenuri metalice pot fi reduse cu hidruri metalice (CaH_2, NaH), la temperaturi ridicate. De exemplu:



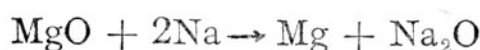
$$TiO_2 + 2CaH_2 \xrightarrow{900-1000°C} Ti + 2CaO + 2H_2$$



$$TiCl_4 + 2NaH \rightarrow Ti + 2NaCl + 2HCl$$

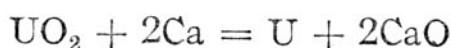
Procedee de reducere metalotermică. O serie de compuși metalici cum sînt: oxizii, halogenurile, sulfurile etc., pot fi reduși cu metale la cald.

— *Oxizii metalici*, teoretic, pot fi reduși la cald de toate metalele care generează oxizi mai stabili. Pe această cale se pot prepara beriliul, magneziul și alte metale, prin reducere cu sodiu sau potasiu:



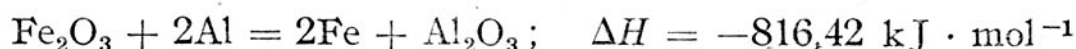
$$MgO + 2Na \rightarrow Mg + Na_2O$$

Alți oxizi, cum sînt cei de Be, Ge, La, W, U, se reduc cu magneziu metalic, iar oxizii de Be, Mg, Cr, Mo, W, U, V se reduc cu calciu metalic la cald. De exemplu:



$$UO_2 + 2Ca = U + 2CaO$$

Un caz particular de reducere metalotermică a oxizilor metalici este reducerea cu aluminiu, denumită *aluminotermie*. Reacţia este puternic exotermă, violentă şi însoţită de lumină, căldura degajată putînd atinge temperaturi pînă la 3000 °C. Pe această cale se pot prepara cromul, manganul şi fierul. De exemplu:



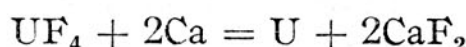
$$Fe_2O_3 + 2Al = 2Fe + Al_2O_3; \quad \Delta H = -816{,}42\ kJ \cdot mol^{-1}$$

temperatura dezvoltată în această reacţie fiind de circa 2920 °C.

— *Halogenurile metalelor* pot fi reduse cu succes la cald (650—800 °C), cu Na, Ca sau Mg. Metoda prezintă interes deosebit la obţinerea pe cale industrială a unor elemente tranziţionale (Ti, Zr, Hf, V, U) pe baza *procedeului Kroll*. De exemplu:

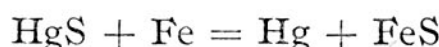


$$ZrCl_4 + 2Mg = Zr + 2MgCl_2$$

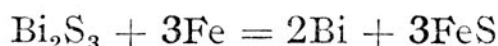


$$UF_4 + 2Ca = U + 2CaF_2$$

— *Sulfurile unor metale* (Hg, Sb, Bi) se reduc la cald (600—700 °C) cu ajutorul fierului. De exemplu:



$$HgS + Fe = Hg + FeS$$



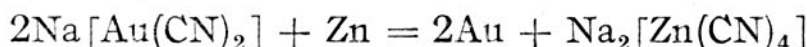
$$Bi_2S_3 + 3Fe = 2Bi + 3FeS$$

Metode de reducere pe cale umedă. Din soluţiile apoase conţinînd săruri corespunzătoare, unele metale pot fi extrase prin reducere cu metale sau agenţi reducători chimici.

Metoda reducerii cu metale (metoda cementării) este în fapt o metodă hidrometalurgică de obţinere a metalelor nobile şi seminobile, cu potenţiale de oxidare negative (Cu, Ag, Au, Hg, Pt), cu ajutorul unor elemente ce le preced în seria tensiunilor. De exemplu:



$$CuSO_4 + Fe = Cu + FeSO_4$$

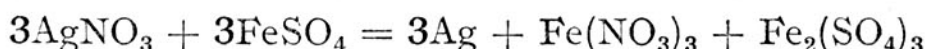


$$2Na[Au(CN)_2] + Zn = 2Au + Na_2[Zn(CN)_4]$$

Metodele cu agenţi reducători, utilizate mai ales în laborator, au în vedere reducerea şi precipitarea din soluţiile ce conţin ioni de metal, cu ajutorul unor substanţe reducătoare cum sînt: $SnCl_2$, săruri de fier (II), hidrazină, hidroxilamină şi multe altele. De exemplu:



$$H_2[PtCl_6] + 2SnCl_2 = Pt + 2SnCl_4 + 2HCl$$



$$3AgNO_3 + 3FeSO_4 = 3Ag + Fe(NO_3)_3 + Fe_2(SO_4)_3$$

Disocierea termică a unor combinaţii metalice. Această metodă se utilizează mai ales în scopul obţinerii metalelor de înaltă puritate (v. purificarea metalelor).

Metodele electrolitice de obţinere a metalelor se pot grupa în: metode de electroliză a topiturilor şi metode de depunere catodică a ionilor metalici din soluţii apoase, acestea din urmă fiind utilizate, în special, la rafinarea metalelor sau în analiza chimică de laborator (v. rafinarea metalelor).

Electroliza topiturilor se folosește în cazul preparării metalelor cu potențiale de electrod standard negative mari (metale din blocul *s*, grupa aluminiului și lantanoide). Acestea, fiind foarte active, formează oxizi greu de redus cu cărbune, iar la temperaturi ridicate se transformă în carburi. Totodată, metalele din blocul *s*, foarte reactive cu apa, nu pot fi obținute prin electroliza soluțiilor apoase, deoarece ar genera hidroxizii respectivi. La electroliză se folosesc cloruri sau halogenuri topite. De exemplu:

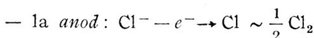
— *electroliza clorurii de sodiu topite* la 600°C, în prezență de $CaCl_2$ pentru scăderea punctului de topire. Electroliza se realizează într-o celulă de oțel căptușită cu materiale refractare (fig. 2.11). Spațiul anodic este despărțit de cel catodic printr-o diafragmă de sită metalică. Anodul este confecționat din cărbune, iar catodul este un inel de oțel. Sodiul se obține pe baza reacțiilor:



$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$



— la *catod*: $Na^+ + e^- \rightarrow Na$



— la *anod*: $Cl^- - e^- \rightarrow Cl \sim \frac{1}{2} Cl_2$

— *electroliza hidroxidului de sodiu* se realizează într-un cilindru de fontă introdus într-un cuptor care poate realiza ~325°C. Anodul este format dintr-un cilindru de nichel sau fier, în centrul căruia se află catodul de carbon sau fier, spațiul anodic fiind despărțit de o plasă de sîrmă fig. 2.12). Sodiul se obține pe baza reacțiilor:



$$2NaOH \rightarrow 2Na^+ + 2OH^-$$

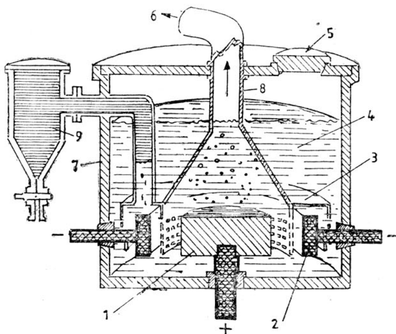


Fig. 2.11. Secțiune printr-o celulă de electroliză a clorurii de sodiu topite:

1 — anod de cărbune; *2* — catod de fier; *3* — diafragmă; *4* — clorură de sodiu topită; *5* — alimentare; *6* — clor; *7* — cuptor; *8* — clopot de fier; *9* — recipient pentru sodiu.

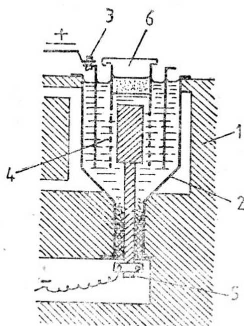


Fig. 2.12. Secțiune printr-o celulă de electroliză a hidroxidului de sodiu topit:

1 — cuptor; *2* — cilindru de fontă; *3* — anod; *4* — sită circulară; *5* — catod; *6* — sodiu.

— la *anod*: $2OH^- - 2e^- \rightarrow 1/2O_2 + H_2O$

— la *catod*: $2Na^+ + 2e^- \rightarrow 2Na$

— *obținerea aluminiului* este un caz particular de electroliză a topiturilor. Practic, se folosește un amestec de alumină (Al_2O_3) și criolită (Na_3AlF_6), din care numai alumina se consumă, criolita fiind numai un agent intermediar care asigură conductibilitatea băii și un „vehicul" de transport al oxidului de aluminiu, refăcîndu-se și reintrînd în circuit după fiecare ciclu de reacții:

— disocierea criolitului:

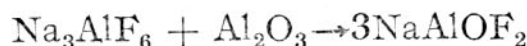


$$Na_3AlF_6 \rightleftharpoons NaAlF_4 + 2NaF$$



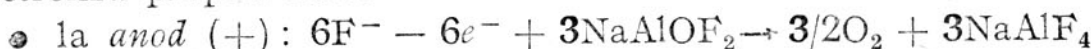
$$NaF \rightleftharpoons Na^+ + F^-$$

— reacția aluminei cu criolitul:

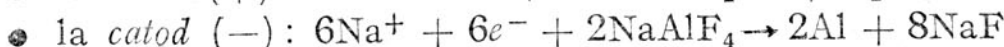


$$Na_3AlF_6 + Al_2O_3 \rightarrow 3NaAlOF_2$$

— electroliza propriu-zisă:



- la *anod* (+): $6F^- - 6e^- + 3NaAlOF_2 \rightarrow 3/2O_2 + 3NaAlF_4$



- la *catod* (−): $6Na^+ + 6e^- + 2NaAlF_4 \rightarrow 2Al + 8NaF$

Electrolizorul este constituit dintr-o cadă de oțel căptușită în exterior cu material refractar, iar în interior cu grafit, jucînd rolul de catod și anozi de cărbune suspendați în topitură, cu posibilități de schimbare fără întreruperea procesului de electroliză (fig. 2.13). În baie se adaugă CaF_2 ~ 20% pentru scăderea punctului de topire la 950—980 °C.

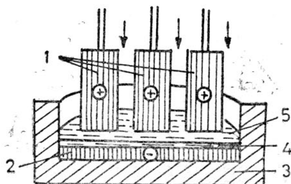


Fig. 2.13. Secțiune printr-o celulă de obținere electrolitică a aluminiului:

1 — anozi de cărbune; *2* — catod (vas de fier căptușit cu cărbune); *3* — căptușeală refractară; *4* — aluminiu topit; *5* — alumină dizolvată în criolită.

Reînnoirea periodică a anozilor este necesară, deoarece prin dezvoltarea de oxigen la temperatura ridicată a băii ei se consumă (ard), transformîndu-se în CO și CO_2. Aluminiul metalic topit se adună pe fundul celulei de electroliză, de unde se evacuează și se toarnă în lingouri. Se obține un aluminiu brut cu 98—99,8% Al. În țara noastră, aluminiul electrolitic se obține la Combinatul de la Slatina.

2.4. Purificarea metalelor

Pentru utilizarea practică, metalele trebuie să aibă un anumit grad de puritate. În acest scop metalele brute se supun la operații de afinare și rafinare.

Metodele de afinare au rolul să furnizeze metale pure. De obicei ele fac parte integrantă din procesul de obţinere al metalelor. Cele mai comune procedee de purificare a metalelor sînt pirometalurgice şi anume: oxidarea şi dezoxidarea, iar în cazul metalelor neferoase se foloseşte şi cupelaţia, segregaţia şi licuaţia.

Oxidarea pirometalurgică urmăreşte îndepărtarea impurităţilor cu potenţiale de oxidare mai mari decît al metalului supus purificării, prin transformarea lor în oxizi. Oxidarea se realizează cu oxigenul din aer, cu jet de oxigen din butelii sau cu oxizi de fier (fier vechi) la temperaturi înalte. De exemplu:

— *pentru transformarea fontei în oţel,* reducerea conţinutului de carbon, fosfor, sulf, siliciu în limitele admisibile, se foloseşte *convertizarea.* Acesta este un procedeu care înlătură unele impurităţi din masa metalică aflată în stare de efuziune, pe baza unor reacţii exoterme de oxidare, cu ajutorul unor cuptoare basculante (convertizoare), în care se trimite un curent de aer sau oxigen, fără folosirea de combustibil (fig. 2.14). Pentru convertizarea fontelor neferoase se utilizează convertizoare căptuşite cu materiale refractare silicioase *(procedeul acid Bessemer),* iar prelucrarea fontelor fosforoase se execută în convertizoare căptuşite cu dolomită *(procedeul bazic Thomas).* Instalaţiile moderne utilizează convertizoare cu jet de oxigen avînd viteze supersonice, la o presiune de 10—15 atmosfere, în prezenţă de calcar, fluoruri de calciu şi bauxită. Pentru transformarea fontei în oţel, oxidarea impurităţilor se realizează şi cu ajutorul oxidului feros din fier vechi *(procedeul Siemens-Martin)*;

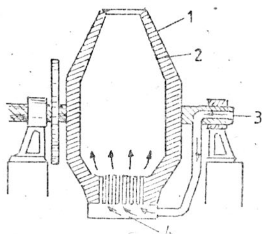


Fig. 2.14. Secţiune printr-un convertizor folosit la transformarea fontei în oţel:
1 — vas de fontă în formă de pară; *2* — căptuşeală refractară; *3* — axă prin care se suflă aer; *4* — cutie de aer.

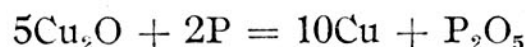
— *convertizarea metalelor cuproase* ($Cu_2S \cdot FeS$) în amestec cu nisip se efectuează într-un convertizor basculant, suflînd un curent de aer peste masa topită la 1000—1200°C, cînd se obţine cupru brut cu 93—98% Cu (cupru de convertizor);

— *cupelaţia aurului şi argintului.* Aliajele de plumb şi zinc cu conţinut de metale nobile se încălzesc pe o vatră (cupelă) confecţionată din material refractar poros (marnă şi cenuşă de oase), la suprafaţa căreia se suflă un curent de aer fierbinte, ce imprimă masei metalice topite o mişcare circulară. Toate metalele de pe cupelă, în afară de aur şi argint, se oxidează, o parte fiind antrenate de curentul de aer, o altă parte fiind adsorbite de pereţii cupelei, pe cupelă rămînînd un aliaj de aur şi argint pur.

Dezoxidarea pirometalurgică. Așa cum rezultă metalele prin procedeele pirometalurgice, ele conțin o cantitate de oxigen în soluție, totodată fiind impurificate cu proprii lor oxizi. Adăugînd substanțe mai avide decît metalul gazdă, oxidul metalic se reduce, iar noul oxid metalic format se ridică la suprafață în zgură, putînd fi îndepărtat. Pentru dezoxidarea oțelului se utilizează ferosiliciul, pulbere de aluminiu etc., iar pentru dezoxidarea metalelor și aliajelor neferoase se folosesc dezoxidanți insolubili (C, CaC_2, B_2O_3) sau dezoxidanți solubili (P, Li, Ca, Mg). De exemplu:



$$Cu_2O + C = 2Cu + CO$$



$$5Cu_2O + 2P = 10Cu + P_2O_5$$

Licuația este un procedeu de purificare a plumbului brut prin încălzirea treptată, puțin superioară a plumbului topit (**340—360**°C). Prin aceasta plumbul se topește, iar impuritățile, sub forma unui aliaj solid, se ridică la suprafața topiturii, putînd fi îndepărtat mecanic.

Segregația este un procedeu de cristalizare fracționată. Plumbul brut se topește la o temperatură înaltă, i se adaugă mici cantități de zinc (pulbere) și se lasă să se răcească treptat. Mai întîi se separă aliaje de zinc care au colectat metalele nobile, ce pot fi ușor îndepărtate, iar în ultimul rînd apar cristalele de plumb pur.

Metodele de rafinare furnizează metale de înaltă puritate, capabile să satisfacă exigențele tehnicii moderne din domeniul electronic și nuclear. Uneori pentru obținerea unor purități înalte este necesară repetarea de mai multe ori a unei metode sau parcurgerea succesivă a mai multor metode. Dintre metodele de rafinare, cele mai utilizate sînt: electroliza cu anod solubil, topirea zonară, disocierea termică, distilarea în vid și altele.

Rafinarea electrolitică constă din dizolvarea anodică a metalelor brute, trecerea lor în soluție și depunerea la catod sub formă de metal pur. Impuritățile cu potențiale de oxidare relativ mari (Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Sn, Pb, Cr, Cd) trec în soluție, iar altele (Au, Ag, Pt, Sb, Bi) se depun sub formă de nămol, pe fundul celulei de electroliză.

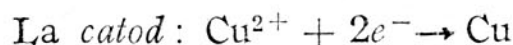
— *Rafinarea cuprului brut* (98—99% Cu). Anozii de cupru brut se introduc în electrolizoare de lemn sau beton căptușite cu tablă de plumb sau material plastic (fig. 2.15). Catozii sînt formați din foițe de cupru electrolitic, iar electrolitul conține $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, (120—180 g/l) și H_2SO_4 (150—220 g/l). Pe baza reacțiilor:



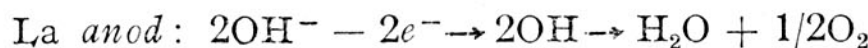
$$CuSO_4 \rightleftharpoons Cu^{2+} + SO_4^{2-}$$



$$2H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + 2OH^-$$



La *catod*: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$



La *anod*: $2OH^- - 2e^- \rightarrow 2OH \rightarrow H_2O + 1/2O_2$



$$Cu + H_2SO_4 + 1/2O_2 \rightarrow CuSO_4 + H_2O$$

se obține cupru electrolitic.

— *Rafinarea argintului* se efectuează asemănător, dar în soluții de $AgNO_3$ (10—17 g/l Ag), în prezența de HNO_3 1% și $NaNO_3$ 10%.

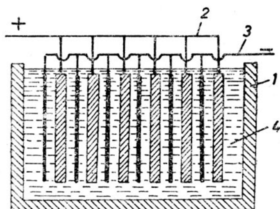


Fig. 2.15. Secțiune printr-o celulă de rafinare electrolitică a cuprului:
1 — electrolizor; 2 — anozi; 3 — catozi; 4 — electrolit.

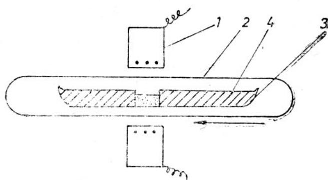


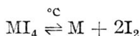
Fig. 2.16. Secțiune printr-o instalație de topire zonară:
1 — cuptor electric; 2 — vas de sticlă; 3 — nacelă mobilă; 4 — metal supus rafinării.

— *Rafinarea aurului* se efectuează în electrolizoare de porțelan încălzite în exterior cu apă la 60—70 °C. Electrolitul este format din clorură de aur (III) (50—60 g/l) și HCl (60—120 g/l).

Topirea zonară (extracție solid-lichid) constă din topirea unei zone dintr-o bară metalică situată într-o nacelă și deplasarea ei lentă de-a lungul metalului, astfel ca în permanență să coexiste, în contact, o fază solidă și una lichidă (fig. 2.16). Impuritățile se vor repartiza între faza lichidă și solidă, în funcție de valoarea coeficientului de repartiție $K = C_s/C_l$, unde C_s se referă la concentrația impurităților în faza solidă și C_l în faza lichidă. Cînd $K < 1$ impuritățile se vor acumula în faza lichidă, iar cînd $K > 1$ ele se vor acumula în faza solidă. Pe această cale se purifică Be, Ge, Sn, Pb, Bi, Sb, Ti, Zr etc. sau compuși chimici cum sînt: $GaCl_3$, $InCl_3$, $SnCl_4$ etc.

Disocierea termică se utilizează în cazul combinațiilor chimice care prin încălzire se descompun în componente formînd faze distincte (solid-gaz sau lichid-gaz), iar prin scăderea temperaturii viteza de recombinare este mică. În acest caz, metalul se va afla în stare solidă sau lichidă, iar gazul (H_2, O_2, N_2, X_2) va părăsi sistemul. De exemplu:

— *Disocierea termică a iodurilor volatile (procedeul van Arkel și De Boer)* se aplică iodurilor de metale tranziționale disociabile la temperaturi inferioare celor de topire a metalelor componente. De exemplu TiI_4, ZrI_4, HfI_4, ThI_4, disociează conform ecuației:



$$MI_4 \overset{°C}{\rightleftharpoons} M + 2I_2$$

Rafinarea se efectuează într-un vas de sticlă Pyrex vidat, în care s-a introdus metalul de rafinat și iod (fig. 2.17). Încălzind la partea de jos cu un cuptor electric, se formează iodura metalică volatilă. Venind în contact cu filamentul de wolfram încălzit electric la 900—2000 °C, iodura metalică disociază depunînd metalul pe filament, iar vaporii de iod vor reacționa cu o nouă cantitate de metal impur.

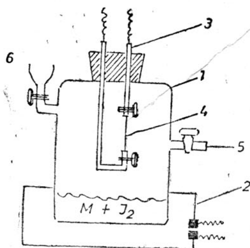
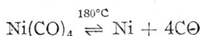
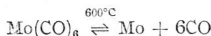


Fig. 2.17. Secţiune printr-o instalaţie de disociere termică a iodurilor metalice:
1 — vas de sticlă specială; 2 — cuptor electric; 3 — bară de metal; 4 — fir de wolfram; 5 — vid; 6 — alimentare.

— *Disocierea termică a metalcarbonililor* se utilizează, de asemenea, cu succes la obţinerea pulberilor metalice foarte active, de înaltă puritate. De exemplu:

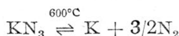


$$Ni(CO)_4 \overset{180°C}{\rightleftharpoons} Ni + 4CO$$

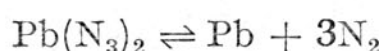


$$Mo(CO)_6 \overset{600°C}{\rightleftharpoons} Mo + 6CO$$

— *Disocierea termică a azidelor* de tipul $M^{I}N_3$ şi $M^{II}(N_3)_2$:

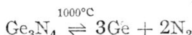


$$KN_3 \overset{600°C}{\rightleftharpoons} K + 3/2N_2$$



$$Pb(N_3)_2 \rightleftharpoons Pb + 3N_2$$

— *Disocierea termică a azoturilor* de tip $M_3^{II}N_2$ şi $M_3^{IV}N_4$, de exemplu:



$$Ge_3N_4 \overset{1000°C}{\rightleftharpoons} 3Ge + 2N_2$$

Distilarea. Metalele cu puncte de fierbere relativ joase se purifică prin distilare în coloane asemănătoare cu cele întrebuinţate în industria chimică, în vid sau în atmosferă de gaz inert. Pe această cale se rafinează industrial mercurul (357°C), zincul (907°C), metalele alcaline şi alcalino-pămîntoase.

3. Structura și proprietățile fizico-chimice ale metalelor

3.1. Structură

Una din proprietățile caracteristice ale metalelor este tendința lor de a forma rețele cristaline compacte (fig. 3.1).

Marea majoritate a metalelor adoptă una din următoarele două tipuri de rețele cristaline care se remarcă prin numere de coordinație mari (12):

— rețea cubică compactă întîlnită la metalele din grupele cobaltului, nichelului și cuprului;

— rețea hexagonal compactă întîlnită la metalele din grupele scandiului, titanului, manganului, zincului și analogii fierului.

Mai rar, ele adoptă rețea cubică centrată intern, cu număr de coordinație opt. Printre acestea se află metalele alcaline și cele din grupele vanadiului și cromului (tabelul 3.1).

Un număr redus de metale prezintă rețele cu simetrie mai redusă:

— ortorombică: Ga, In;

— tetragonală: Sn-alb;

— romboedrică: Sb, Bi, Hg.

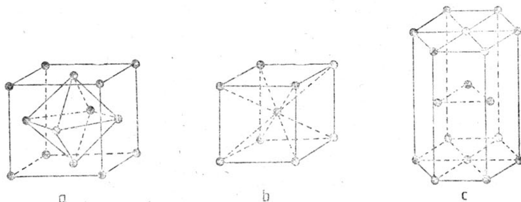


Fig. 3.1. Principalele tipuri de rețele cristaline în care cristalizează metalele: *a* — rețea cubică cu fețe centrate; *b* — rețea cubică centrată; *c* — rețea hexagonal-compactă.

STRUCTURA METALELOR

Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

 cubică

 cubică centrată

 cubică compactă (cu fețe centrate)



tetragonală



rombică



cubică (tip diamant)

 hexagonal-compactă

 romboedrică

 monoclinică

Unele metale, cum sînt cele din grupele scandiului, titanului, cromului, din triada fierului, manganul, plutoniul, și altele, prezintă mai multe modificații polimorfe.

3.2. Proprietăți optice

Metalele se caracterizează prin proprietăți optice cu totul deosebite: culoare, opacitate, luciu metalic.

Culoarea. Deoarece în stare compactă (blocuri, plăci, fire), majoritatea metalelor reflectă aproape în întregime toate radiațiile din domeniul vizibil, ele sînt alb-argintii sau alb-cenușii. Singurele metale intens colorate sînt cuprul (roșu-arămiu) și aurul (galben-auriu), care au proprietatea de a prezenta o absorbție selectivă. Cuprul absoarbe lumina verde, iar aurul lumina albastră, mai puternic decît celelalte radiații, apărînd colorate în culoarea complementară a radiației absorbite. Unele metale cum sînt galiul, taliul și plumbul, în tăietură proaspătă prezintă nuanțe albăstrui, cesiul aurii, iar bismutul roz. În stare pulverulentă majoritatea metalelor au culoare cenușiu-închisă sau neagră, cu excepția magneziului și aluminiului care-și păstrează culoarea alb-argintie, precum și a aurului și cuprului a căror pulberi au culoarea galben-aurie respectiv roșietică-neagră.

În stare gazoasă, vaporii metalelor alcaline, în urma excitării electronilor de valență cu radiații din domeniul vizibil, apar colorați în purpuriu (sodiul), verde-albăstrui (potasiul) și albastru-verzui (rubidiul și cesiul). Aceleași culori le au și soluțiile lor coloidale rezultate prin pulverizarea electrică a metalelor în eter etilic. În soluții disperse, culori caracteristice prezintă și alte metale. De exemplu, aurul, în funcție de dimensiunile particulelor, are culoare: roșu-purpurie, albastru-violetă sau brun-neagră. De asemenea, metalele alcaline formează în amoniac lichid soluții colorate în albastru intens pînă la arămiu, în funcție de concentrația metalului.

Opacitatea. Deoarece nu permit trecerea luminii nici chiar prin foițe subțiri, metalele sînt practic complet opace. Fenomenul se datorește structurii metalice caracteristice, care permite electronilor valențiali de pe nivelele benzilor de energie să absoarbă toată energia luminoasă și să o transforme în energie calorică.

Luciul metalic. O consecință a opacității totale a metalelor este și luciul metalic, atribuit proprietății acestora, cînd se află în stare compactă cu suprafața netedă și neoxidată, de a reflecta puternic lumina. Spre deosebire de metalele puternic electropozitive (alcaline, alcalino-pămîntoase) și altele, care prezintă luciu metalic numai în tăietură proaspătă, aurul, platina, argintul, nichelul, cromul, staniul, magneziul și aluminiul au luciu metalic caracteristic conservabil în timp, aluminiul și magneziul chiar și sub formă de pulberi.

3.3. Proprietăţi mecanice

Elementele metalice se caracterizează printre altele şi prin proprietăţi mecanice, cum sînt duritatea şi capacitatea de prelucrare sub presiune, reflectată de plasticitate, maleabilitate, ductilitate şi tenacitate.

Duritatea este proprietatea care exprimă rezistenţa opusă de suprafaţa unui material unei forţe mecanice externe, cum ar fi zgîrierea sau pătrunderea unui penetrator de oţel sau diamant, sub acţiunea unei sarcini prescrise.

Pentru determinarea durităţii, în practică se folosesc fie metoda mineralogică pentru care s-a adoptat *scara Mohs*, fie metode mecanice cum sînt: metoda cu penetrator (Brinell, Rockwell, Vickers), a balansării, a reculului clasic, prin zgîriere etc.

Metoda mineralogică constă din zgîrierea comparativă a materialului de analizat cu ajutorul a zece minerale etalon, care alcătuiesc scara Mohs (1—10), în care fiecare mineral zgîrie cu vîrful său ascuţit pe cele precedente:

1. Talcul: $Mg_5[Si_4O_{10}](OH)_2$
2. Gipsul: $CaSO_4 \cdot 2H_2O$
3. Calcita: $CaCO_3$
4. Fluorina: CaF_2
5. Apatita: $Ca_5[PO_4]_3F$
6. Ortoclasul: $K[AlSi_3O_8]$
7. Cuarţul: SiO_2
8. Topazul: $[Al_2SiO_4](F,OH)$
9. Corindonul: α-Al_2O_3
10. Diamantul: C

Scara Mohs se foloseşte curent şi pentru evaluarea durităţii elementelor chimice. Urmărind variaţia durităţii cu numărul atomic al elementelor, se constată că în grupele principale valoarea ei scade de sus în jos, iar în perioade creşte cu numărul atomic Z, pînă la elementele din grupa VIIIB, apoi scade în grupele IB şi IIB (fig. 3.2).

Dintre metale, cele mai dure sînt: reniul (7,4) şi osmiul (7,0), urmate de beriliu (6,7), iridiu (6,5) ş.a. Metalul cu duritatea cea mai mică este cesiul (0,2), după care se înscriu: rubidiul (0,3), sodiul (0,4), potasiul (0,5), litiul (0,5) ş.a. În chimie, mai ales în cea anorganică, duritatea materialelor se evaluează, în mod curent, cu ajutorul scării Mohs.

Metodele mecanice se aplică mai ales metalelor şi aliajelor lor, precum şi unor compuşi interstiţiali (boruri, carburi, siliciuri etc.) cu durităţi mari. Dintre acestea, cea mai utilizată este metoda Brinell cu penetrator. Ea determină rezistenţa opusă de suprafaţa unui material de încercat, la pătrunderea unei bile de oţel de diametru cunoscut, sub acţiunea unei sarcini prescrise, prin măsurarea urmei lăsate.

Plasticitatea se referă la proprietatea materialelor de a fi prelucrate sub acţiunea unor forţe exterioare, fără a fisura sau a se sfărîma, păstrîndu-şi deformaţia şi după încetarea acţiunii acestora. Dintre metale, cel mai plastic este aurul, după care urmează: argintul, platina, magneziul, aluminiul, plumbul, staniul ş.a. O serie de metale casante cum sînt: titanul, cromul, zincul tehnic, germaniul, stibiul, osmiul, iridiul şi uraniul impur nu pot fi prelucrate sub presiune.

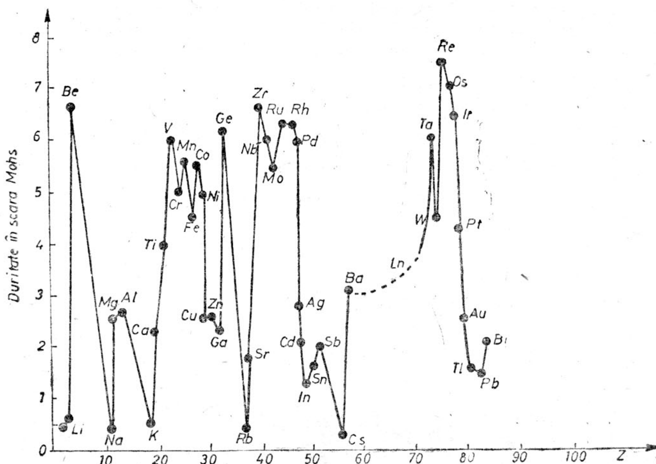


Fig. 3.2. Variația durității metalelor în scara Mohs cu numărul atomic Z.

Maleabilitatea este proprietatea metalelor și aliajelor de a fi prelucrate în foi subțiri, prin laminare. Dintre metale cel mai laminabil este aurul. Din el se pot obține foițe groase de 0,08μ. După el urmează: argintul (0,1μ), aluminiul (0,6μ), platina (2,5μ), cuprul (2,6μ) ș.a. Galiul și beriliul nu sînt laminabile.

Ductilitatea se referă la proprietatea unor corpuri, mai ales metale, de a fi trase în fire prin procesul de trefilare.

Cel mai ductil metal este aurul. Astfel, dintr-un gram de aur se poate trage un fir lung de 2 km. Urmează argintul, platina, nichelul, tantalul ș.a. Beriliul, iridiul, plumbul, taliul și titanul nu se pot trage în fire, iar staniul este foarte greu trefilabil.

Tenacitatea exprimă rezistența la rupere a unui fir metalic cu o anumită secțiune, sub acțiunea unei forțe de tracțiune, și se exprimă în kg/mm². Cel mai tenace fir metalic este cel de wolfram, după care urmează: molibdenul, tantalul, zirconiul, niobiul, titanul ș.a. Cea mai mică rezistență la rupere prezintă metalele care nu se pot trage în fire.

3.4. Proprietăți fizice periodice

Spre deosebire de proprietățile fizice structurale, determinate de nucleele atomice, cum sînt masa atomică, numărul atomic Z și spectrele de raze X, care în sistemul periodic al elementelor variază continuu, proprietățile

fizice determinate de învelişurile atomice ale atomilor variază periodic. Printre acestea se numără: volumele şi razele atomice, densitatea, punctele de topire şi de fierbere, conductibilităţile electrice şi termice şi altele.

Volumele şi razele atomice ale elementelor din grupele principale şi secundare ale sistemului periodic cresc cu numărul atomic respectiv cu masele atomice de sus în jos, iar în perioade scad de la stînga şi de la dreapta spre grupa VIII*B*. În figura **3.3** se prezintă variaţia periodică a volumelor atomice cu numărul atomic *Z*.

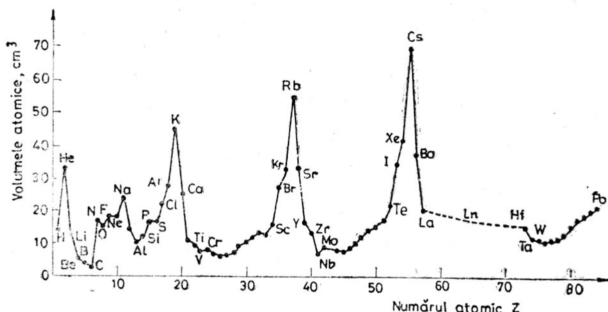


Fig. 3.3. Variaţia periodică a volumelor atomice cu numărul atomic *Z*.

Cele mai mari valori le au metalele alcaline, urmate de alcalino-pămîntoase, iar cele mai mici valori se întîlnesc la metalele de tip *p*, *d* şi *f*.

Razele ionice diferă de razele atomice, datorită faptului că prin pierderea sau adaosul de electroni la nivelele exterioare se produce o creştere sau scădere a volumului ionic. Practic, razele cationilor au valori inferioare celor atomice, pe cînd valorile razelor anionilor au valori superioare. Sensul în care variază razele ionilor metalici aflaţi în starea de oxidare corespunzătoare cu numărul grupei din care fac parte, în funcţie de numărul atomic *Z*, este analog cu sensul în care variază razele atomice (fig. **3.4**).

În cazul lantanoidelor, razele ionice şi cele atomice variază invers, respectiv scad odată cu creşterea numărului atomic *Z*, fenomenul fiind cunoscut sub denumirea de *contracţia lantanoidelor*. O comportare asemănătoare se întîlneşte şi în seria actinoidelor şi ea se datoreşte atragerii mai intense a electronilor distinctivi situaţi într-un orbital profund $(n-2)f$, precum şi ecranării electronilor *f* de către învelişul electronic exterior.

Densitatea este mărimea care se referă la raportul dintre masa şi volumul unei substanţe şi se exprimă în sistemul CGS în g/cm³.

Comparativ cu nemetalele, la care densitatea variază în limite mici, la metale, ea variază în limite relativ mari, de la **0,53** pentru litiu, cel mai uşor metal, la **22,6** pentru osmiu, cel mai greu metal.

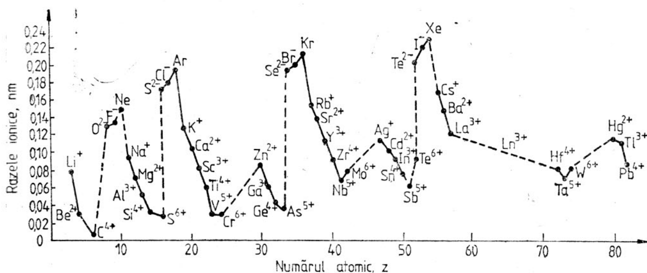


Fig. 3.4. Variația periodică a razelor ionice cu numărul atomic Z.

Din variația densității elementelor în funcție de numărul atomic Z, se constată: că metalele, mai ales cele grele, prezintă densități mai mari decît toate celelalte elemente, că densitățile lor cresc în grupe cu n, în cazul metalelor tranziționale d creșterea fiind mult mai mare decît pentru metalele de tip s și p, iar în perioade, densitățile cresc cu Z pînă la metalele din grupa VIIIB și apoi scad pînă la capătul perioadelor (fig. 3.5).

Variația densităților la metale și valoarea lor relativ mare se datoresc în principal, împachetării compacte a atomilor în rețelele metalice. După densitățile lor, metalele se clasifică în: *metale ușoare*, cu densitatea mai mică decît 5 și *metale grele*, cu densitatea mai mare decît 5.

Temperatura de topire și de fierbere. Din examinarea punctelor de topire ale metalelor se constată că ele sînt mai ridicate decît ale nemetalelor, că metalele din blocul s și p sînt mult mai ușor fuzibile decît metalele tranziționale, cu excepția mercurului (—38,48 °C), singurul metal lichid în mediul ambiant, iar de-a lungul perioadelor, punctele de topire cresc cu Z pînă la elementele din grupa VIB, după care scad, mai mult sau mai puțin regulat. Spre deosebire de metalele tranziționale d, la care punctele de topire cresc în grupă cu n, la metalele de tip s și p se observă o variație inversă (fig. 3.6). Aceste comportări sînt atribuite numărului diferit de electroni cu care aceste elemente participă la formarea legăturilor metalice în rețeaua cristalină. Dintre metale, cele mai ușor fuzibile sînt: Hg (—38,40°), Cs (28,5°), Ga (29,8°), Rb (38,7°) ș.a., iar cele mai refractare: W (3410°), Re (3150°), Os (3000°) ș.a.

Temperaturile de fierbere, prezintă, în general, aceleași tendințe ca și punctele de topire. Pentru toate metalele, punctele de fierbere sînt mult mai ridicate decît cele de topire (fig. 3.7), fapt care indică o diferență mult mai mare din punct de vedere anorganic, între starea lichidă și cea de vapori, comparativ cu cea dintre stările lichidă și solidă.

Cele mai mari valori ale punctelor de fierbere se înregistrează la metalele tranziționale din grupele IVB—VIB, fapt care indică o coeziune mai puternică între atomii metalici din rețelele cristaline comparativ cu metalele de tip s și p.

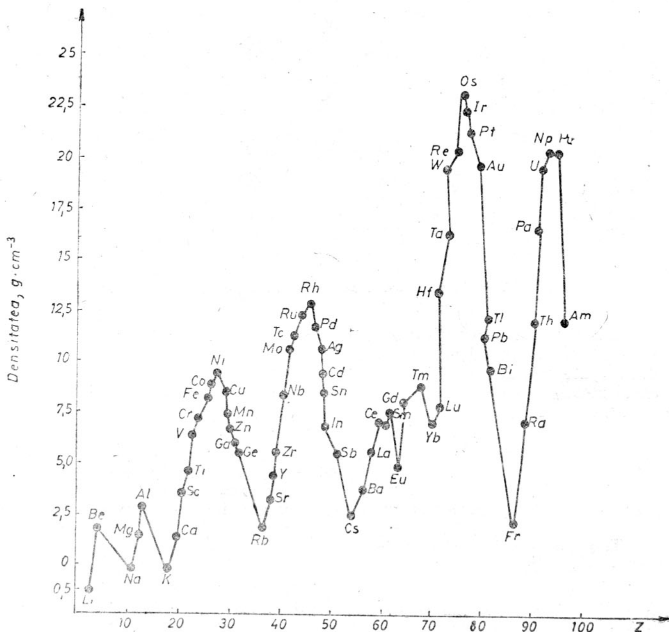


Fig. 3.5. Variația densității metalelor cu numărul atomic Z.

Dintre metale, cele mai înalte temperaturi de fierbere prezintă: W (5930°), Re (5500°), Os (5500°) ș.a., iar cele mai joase temperaturi de fierbere se întîlnesc la: Hg (357°), Cs (690°), Rb (713°), Cd (768°), K (776°) ș.a.

Conductibilitatea termică mare a metalelor se datorește, în ultimă instanță, mobilității electronilor din stratul de valență, deși ei nu contribuie la căldura specifică a metalelor. Fenomenul de transmitere a căldurii în masa metalelor are loc în felul următor: încălzind o bară de metal la un capăt, electronii din banda de energie a rețelei metalice care se ciocnesc cu un atom „cald" își măresc energia cinetică. În mișcarea lor, ei transmit imediat excesul de energie astfel dobîndit, unor atomi „reci". În felul acesta, electronii joacă un rol important în transferul energiei cinetice de la un atom la altul. Spre deosebire de electroni care tans-

Fig. 3.6. Variația temperaturii de topire a metalelor în funcție de numărul atomic Z.

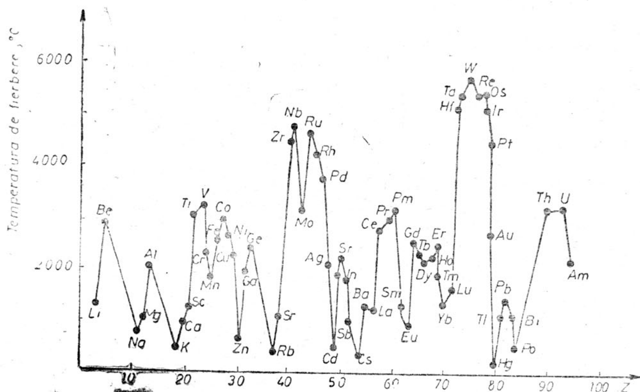


Fig. 3.7. Variația temperaturii de fierbere a metalelor în funcție de numărul atomic Z.

formă imediat energia cinetică dobîndită, atomii o păstrează un timp indefinit de mare.

Conductibilitățile termice se exprimă în cal. $cm^{-1} \cdot s^{-1} \cdot grad^{-1}$. Luînd ca etalon Ag = 1, dintre metale, cea mai bună conductibilitate termică o au: argintul (1,0), cuprul (0,94), aurul (0,75), aluminiul (0,55), ș.a., iar cele mai mici valori se înregistrează la: Mn (0,011), bismut (0,017) și stibiu (0,045) (fig. 3.8).

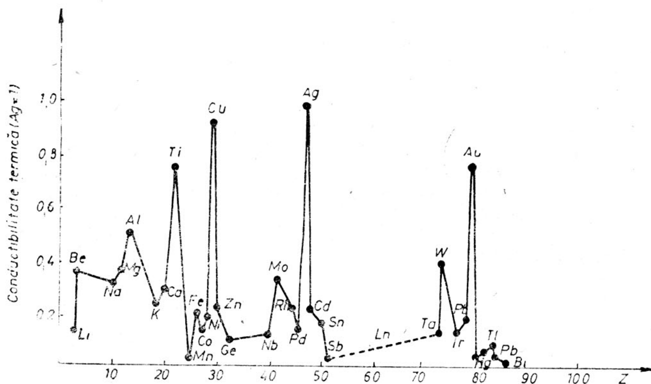


Fig. 3.8. Variația conductibilității termice a metalelor cu numărul atomic Z.

Conductibilitatea electrică este cea mai importantă proprietate a metalelor, care, în general, prezintă valori foarte mari. Spre deosebire de electroliți, la care curentul electric este un transportor de ioni care migrează spre electrozi, fenomenul crescînd cu temperatura, mecanismul conductibilității electrice la metale se deosebește esențial: transportul curentului electric prin metale are loc fără migrare de materie, prin intermediul electronilor. Fenomenul scade cu creșterea temperaturii, iar valoarea lui este incomparabil mai mare decît a electroliților (cu circa 10^6). Aceste comportări atestă faptul că proprietatea metalelor de a conduce curentul electric este incompatibilă cu existența de legături ionice sau covalente tipice substanțelor chimice, ea datorîndu-se benzilor de conducție a metalelor, în care electronii transmit electricitatea fără transfer de substanță și schimbări chimice. Depinzînd de concentrația electronilor liberi din benzile de conducție, această proprietate diferă de la metal la metal. Luînd mercurul ca etalon (Hg = 1), s-au determinat conductibilitățile celorlalte metale. Așa cum se observă din figura 3.9, cea mai mare conductibilitate electrică o prezintă argintul (63,9), urmat de cupru (55,6), aur (38,5), aluminiu (37,7) ș.a., iar cele mai mici conductibilități se înregistrează la bismut (0,9), mercur (1,0), bariu (1,5) ș.a.

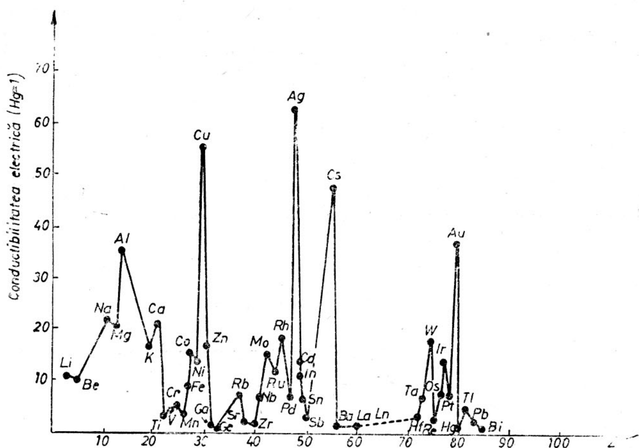


Fig. 3.9. Variația conductibilității electrice a metalelor cu numărul atomic Z.

W i e d e m a n n și F r a n z au stabilit experimental că raportul dintre conductibilitatea termică (K) și conductibilitatea electrică (γ) are aproximativ aceeași valoare pentru toate metalele la temperatură constantă (legea Wiedemann—Franz) :

$$K/\gamma = 1{,}6 \cdot 10^{-6}$$

Această comportare indică faptul că ambele conductibilități au aceeași origine.

Supraconductibilitatea. Starea atinsă de unele metale, aliaje, compuși intermetalici și semiconductori care se manifestă prin dispariția bruscă a rezistivității electrice atunci cînd sînt răcite la o temperatură suficient de joasă, s-a definit ca *supraconductibilitate*. Temperatura sub care un anumit material trece de la starea de rezistivitate electrică normală la cea supraconductoare se numește *temperatură critică* (T_c).

Supraconductibilitatea poate fi distrusă de un cîmp magnetic de o anumită intensitate, numit *cîmp magnetic critic* (H_c), precum și de un curent electric ce trece printr-un fir supraconductor, dacă intensitatea acestuia depășește o anumită valoare critică.

Introdus într-un cîmp magnetic slab, un supraconductor prezintă diamagnetism perfect, cu inducție magnetică zero ($B = 0$).

Pe baza *teoriei cuantice a lui Bardeen—Cooper—Schrieffer* (teoria BCS), se consideră că supraconductibilitatea este o stare ordonată a electronilor

Tabelul 3.2.

Substanțe supraconductoare.

Substanța	Temperatura critică, K	Substanța	Temperatura critică, K	Substanța	Temperatura critică, K
CrB	1,4	VN	8,2	Nb_3Au	11,5
NbB_2	6,0	NbN	16,0	V_3Ga	16,5
MoB_2	4,4	TiN	4,8	Ti_2Co	3,4
WC	2,5	MoN	12,0	La_3In	10,4
Mo_2C	2,7	Re_3N	4,5	InSb	1,0
MoC	9,2	Mo_3P	7,0	MoTc	14,0
V_3Si	17,1	TaS_2	0,7	Pb_2Au	7,0
$CoSi_2$	1,2	Nb_3Sn	18,5	Nb	9,2
WSi_2	1,2	Nb_3Al	17,5	Tc	7.7

din banda de conducție, care constă din formarea la temperatura critică, a unor perechi de electroni slab asociate, numite *perechi Cooper*. Deasupra temperaturii critice acești electroni sînt dezordonați. În general, s-a constatat că elementele cu număr impar de electroni de valență pe atom au probabilitate mai mare să prezinte fenomenul de supraconductibilitate, decît cele cu număr par de electroni pe atom. De asemenea, o substanță cu cît are o rezistivitate mai înaltă la temperatura camerei, prezintă o probabilitate sporită ca prin răcire să se comporte ca un semiconductor. O serie de metale cum sînt cele alcaline (excepție cesiul sub presiune), metalele feromagnetice și lantanoidele, cu excepția lantanului, nu prezintă supraconductibilitate. În tabelul 3.2 se dau exemple de substanțe cu proprietăți supraconductoare.

Magneți supraconductori. Recent s-au elaborat magneți supraconductori, materiale capabile să genereze cîmpuri magnetice de foarte mare intensitate (5—10 *T*), deosebit de omogene și cu înaltă stabilitate. Printre aceste materiale se numără aliajele supraconductoare de Nb—Zr și de Nb_3Sn, V_3Ga etc. Deși materialele supraconductoare din clasa compușilor intermetalici au performanțe electrice și termice mai bune, deoarece sînt fragile ca sticla, se preferă aliajele supraconductoare care au caracteristici mecanice mai bune, în special ductilitate și rezistență mecanică foarte mare.

Supraconductori la temperaturi înalte. Cu toate că natura se opune obținerii de combinații cu temperatură critică ridicată, în general acestea fiind nestabile, problema cardinală a științei contemporane rămîne aceea de obținere a unor supraconductori la temperatura camerei (300 K). În prezent, sînt speranțe să se realizeze supraconductori la temperaturi de 20—30 K. În ianuarie 1988 s-a obținut deja un oxid mixt de lantan-stronțiu—niobiu, care ar fi un supraconductor la —18°C. Pe această cale se speră să se revoluționeze o serie de domenii tehnice, în primul rînd transportul energiei electrice fără pierderi prin efect Joule-Lenz.

Emisiunea fotoelectrică. Electronii din metale deși au o energie destul de mare, la temperatura obișnuită nu pot părăsi metalul decît dacă li se dă o energie suplimentară din exterior pe diferite căi:

— prin încălzire puternică la circa 2000°C *(emisiune termoionică)*;

— prin iluminare puternică a unei suprafețe metalice cu lumină vizibilă sau invizibilă *(emisiune fotoelectrică)*;

— datorită prezenței unui cîmp electric la suprafața metalului (*emisiune prin cîmp*, la rece);

— prin bombardament cu electroni primari *(emisiune electronică secundară)*;

— prin bombardarea metalului cu diferite particule (atomi, ioni pozitivi), *(emisiune electronică)* ;

Energia suplimentară pentru ca electronii să poată părăsi suprafaţa unui metal se numeşte *lucrul de ieşire* ($e\varphi$), unde e este sarcina electronului, iar φ—o barieră de potenţial pe care trebuie să o treacă electronul şi se exprimă în eV.

Dispozitivele care funcţionează pe baza fenomenului fotoelectric, denumite *celule fotoelectrice*, au în structura lor un *fotocatod*, care, la interacţiunea cu un fascicul de lumină, transformă energia luminoasă în energie electrică.

Curentul rezultat (I_f), exprimat în A/lm, este proporţional cu fluxul luminos de lumină albă ($\varnothing$) şi constanta de sensibilitate integrală (K) a celulei fotoelectrice :

$$I_f = K\varnothing$$

Lungimea de undă de la care începe să aibă loc efectul fotoelectric se numeşte „de prag".

Emisiunea fotoelectrică se produce cu uşurinţă la catozii constituiţi din pelicule metalice foarte subţiri şi depinde de structura şi de proprietăţile fotoelectrice ale acestora.

După natura peliculelor sensibile la lumină, deosebim fotocatozi alcătuiţi din metale pure (zincul şi metalele alcaline), din metale acoperite cu pelicule adsorbite (cesiu sau bariu pe wolfram), metale cu strat intermediar (|Ag|—Cs_2O, Ag, Cs), metale aliate (Sb—Cs ; Sb—K—Na) sau din metale cu strat intermediar combinate cu metale aliate.

Fotocatozii din metale pure (tabelul 3.3) au fost primii fotocatozi utilizaţi practic. La început s-a folosit zincul, apoi metalele alcaline. Acestea se aplică sub formă de pelicule foarte subţiri şi sînt constituite din unul sau cîteva straturi atomice, pe suporturi de sare gemă, acetat de celuloză, cuarţ, fluorină, argint, cupru sau foi de mică. Asemenea straturi se obţin prin evaporare, pulverizare sau distilare.

Tabelul 3.3

Caracteristicile unor pelicule subţiri de metale pure.

Foto catodul	Lungimea de undă de prag, λ_0, mμ	Lucrul de ieşire, $e\varphi$, eV	Foto catodul	Lungimea de undă de prag, λ_0, mμ	$e\varphi$, eV
Li	510 – 540	2,42-2,28	Cd	305 – 330	4,05-3,75
Na	583 – 600	2,11-2,05	Al	298 – 439	4,14-2,81
K	612 – 710	2,01-1,74	Ga	291 – 300	4,20-4,12
Rb	810	1,52	Tl	335 – 360	3,68-3,43
Cs	630 – 900	1,96-1,37	Ti	313	3,95
Cu	266 – 303	4,63-4,07	Sb	307	4,02
Ag	258 – 268	4,78-4,61	Bi	278 – 330	4,44-3,74
Au	252 – 260	4,90-4,74	Cr	330	3,74
Be	374 – 390	3,17-3,30	Mo	258 – 297	4,33-4,15
Mg	330 – 450	3,74-2,74	W	230 – 273	5,36-4,52
Ca	385 – 510	3,20-2,42	Fe	259 – 315	4,77-3,92
Sr	550	2,24	Ni	246 – 336	5,01-3,68
Ba	540 – 650	2,28-1,90	Rh	251	4,92
Zn	302 – 346	4,08-3,57	Pt	185 – 280	6,67-4,40

Fotocatozii din metale acoperite cu pelicule adsorbite sînt moderni și constau din combinații formate dintre metale și nemetale, ori numai dintre diferite metale. Se cunosc două categorii de fotocatozi:

— atomi electropozitivi de cesiu sau bariu adsorbiți pe suport de wolfram;

— atomi electronegativi, cum este oxigenul, adsorbiți pe suport de wolfram.

Fotocatozii cu strat intermediar se obțin prin separarea peliculelor de metale alcaline de suporții metalici sau de peretele transparent al celulei, printr-un strat intermediar în compunerea căruia intră oxigenul sau sulful. De exemplu, celula |Ag|$-Cs_2O$, Ag, Cs constă dintr-o peliculă de oxid de cesiu cu atomi de argint și de cesiu adsorbiți.

Foarte mult s-a răspîndit catodul format din argint-oxid de rubidiu (Ag—O—Rb), care, deși are o sensibilitate integrală mică, este constantă în tot domeniul vizibil.

Fotocatozii aliați se obțin prin alierea unui metal alcalin cu un metal mai puțin conductiv: stibiul, bismutul sau plumbul. Cel mai cunoscut fotocatod aliat este cel de Sb—Cs, cu sensibilitate maximă la radiațiile violete, de 40—100 μA/lm.

În ultimul timp s-au construit fotocatozi aliați cu mai multe metale alcaline cum sînt:

— Sb—K—Na cu sensibilitate 50 μA/lm;

— Sb—K—Na—Cs cu sensibilitate 180 μA/lm.

Fotocatozii combinați constau din cele două tipuri: cu strat intermediar și cei aliați montați separat în aceeași celulă sau suprapuși.

O aplicație practică deosebit de valoroasă a fotocatozilor o găsim în celulele cu efect fotoelectric exterior.

Celulele fotoelectrice cu efect fotoelectric exterior constau dintr-un balon de sticlă și doi electrozi: un anod și un fotocatod constituit din oxid de cesiu, stibiu-cesiu sau oxid de potasiu (fig. 3.10). Ele pot fi cu vip

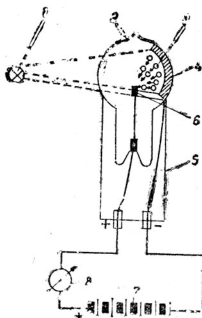


Fig. 3.10. Schema unei celule fotoelectrice cilindrice:

1 — sursă de lumină; *2* — balon de sticlă; *3* — electroni; *4* — fotocatod; *5* — soclu; *6* — anod; *7* — baterie; *8* — instrument de măsură.

(10^{-8} mm Hg) sau cu gaz (argon), la o presiune scăzută (tab. 3.4). O proprietate importantă a celulelor cu vid este lipsa aproape totală a inerției; cînd ajung la curentul de saturație sînt insensibile la mărirea tensiunii de lucru, fotocatodul celulei nu este distrus nici la tensiuni mari, iar efectul de obosire este mai puțin important decît la cele cu gaz.

Tabelul 3.4

Celule fotoelectrice cu vid sau gaz.

Substanță fotosensibilă	Celulă cu vid sau gaz	Tensiunea de utilizare, V	Sensibilitatea minimă, A/lm
Oxid de cesiu	Vid Gaz	240 240	20 75
Oxid de potasiu	Vid Gaz	300 80-100	5-10 15-30
Stibiu-cesiu	Vid	300	80

Celulele cu gaz deși sînt mai sensibile decît cele cu vid, prin mărirea tensiunii de lucru se ajunge pînă la producerea unei descărcări în vid, iar efectul de obosire este mai important. Se cunosc și celule cu efect fotoelectric interior (fotoconductive sau fotorezistente) și celule fotovoltaice, care folosesc cristale semiconductoare (v. cristale semiconductoare).

3.5. Proprietăți chimice

În general, proprietățile chimice fundamentale ale elementelor sînt starea de oxidare și potențialul de oxidare.

Starea de oxidare a unui element într-un compus chimic este sarcina formală atribuită acestuia, presupunînd că în stare liberă el prezintă starea de oxidare zero, că starea de oxidare a oxigenului este 2— (excepție peroxizii și superoxizii), iar a hidrogenului 1+ (excepție hidrurile).

Starea de oxidare maximă pe care o prezintă metalele în combinațiile lor este dată de numărul grupei din care face parte elementul (excepție metalele din grupa I*B*). Spre deosebire de metalele de tip *s*, care posedă o singură stare de oxidare, corespunzătoare cu numărul grupei, fiind vorba de o stare de oxidare de grupă, celelalte metale pot avea mai multe stări de oxidare. Pe cînd la metalele de tip *p* stările de oxidare pe care le manifestă diferă între ele prin două unități, la metalele tranziționale *d* stările de oxidare diferă între ele printr-o unitate.

La elementele de tip *p*, starea de oxidare inferioară este cu atît mai stabilă cu cît crește valoarea lui *n*. De exemplu în grupa III*A*, deși starea de oxidare caracteristică și cea mai stabilă este (III), ultimul element, taliul, are cea mai mare stabilitate în starea de oxidare (I) care este dominantă în chimia lui. La fel în grupa IV*A*, pe cînd derivații cei mai stabili ai germaniului și staniului se află în starea de oxidare maximă (IV), la plumb cei mai stabili compuși corespund stării de oxidare (II) ș.a.

La metalele tranziționale *d* se constată o variație inversă, în sensul că stabilitatea stării de oxidare superioare crește în grupă cu *n*, în timp ce stările de oxidare inferioare devin mai puțin importante. De exemplu, dacă starea de oxidare (III) este cea mai stabilă, ea nu este caracteristică pentru molibden și wolfram. În schimb, starea de oxidare (VI) este carac-

teristică pentru molibden și wolfram. La fel, în grupa VIII*B*, pentru fier stările de oxidare caracteristice sînt (II) și (III), în timp ce pentru osmiu acestea sînt (IV), (VI) și (VIII) ș.a.

În general, stările de oxidare superioare ale metalelor se realizează în combinații de tipul fluorurilor și oxizilor, respectiv cu elementele care au cel mai pronunțat caracter electronegativ. Astfel, dintre metale, ruteniul și osmiul sînt singurele elemente cu posibilități de a forma compuși în starea de oxidare (VIII), în tetraoxizii RuO_4 și OsO_4. La osmiu se mai cunosc OsF_8 și OsS_4.

Potențial de electrod. Introducînd un metal într-o soluție de electrolit ce conține ioni ai săi, la suprafața de contact metal-soluție se creează un strat dublu de sarcini electrice opuse, căruia îi corespunde o diferență de potențial numit *potențial de electrod*. Între ionii din soluție și cei din metal se stabilește un echilibru dinamic caracterizat printr-un potențial electrochimic ce depinde de: presiunea de dizolvare electrolitică (P) a metalului, adică de capacitatea lui de a trimite ioni în soluție, și de presiunea osmotică (p) a soluției, adică tendința depunerii pe metal a ionilor din soluție, opusă primului proces.

În cazul metalelor care prezintă o capacitate mai pronunțată de a trece în soluție ($P > p$), cum este zincul, se încarcă negativ (fig. 3.11), iar metalele a căror ioni au tendință redusă de a trece în soluție ($P < p$), cum este cuprul, se încarcă pozitiv.

Valoarea potențialului de electrod (E) al unui metal este dată de relația lui Nernst:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln C$$

în care: E_0 este potențialul de electrod standard; R — constanta gazelor; T — temperatura de lucru; n — numărul sarcinilor electrice; F — constanta lui Faraday; C — concentrația soluției în mol/l.

Deoarece experimental nu se pot determina potențialele absolute ale metalelor, se procedează la măsurarea diferenței de potențial în raport cu un electrod de comparație standard (fig. 3.12). Un astfel de sistem format dintr-un metal cufundat în soluția unui electrolit ce conține ioni ai săi cum sînt: $Cu|CuSO_4$; $Zn|ZnSO_4$; $Ag|AgNO_3$ etc. se numește *electrod reversibil în raport cu cationul*. Se cunosc și *electrozi reversibili în raport cu anionul*, cînd metalul este cufundat într-o sare a sa insolubilă, în contact cu soluția unei sări avînd anionul comun cu prima, de exemplu: $Ag|AgCl|KCl$ sau $Hg|Hg_2Cl_2|KCl$, precum și electrozi de *oxido-reducere* formați dintr-un metal nobil (Pt, Au) cufundat într-o soluție ce conține un sistem oxido-reducător, ca de exemplu: $Pt|Fe^{2+}/Fe^{3+}$ sau $Pt|Ce^{3+}/Ce^{4+}$. De obicei drept electrod de referință se folosește electrodul de hidrogen, tot un electrod de tipul întîi, al cărui potențial se consideră, prin convenție, egal cu zero. Electrodul de hidrogen se compune dintr-o placă de platină platinată (Pt acoperită electrolitic cu Pt spongioasă), cufundată într-o soluție normală de ioni de hidrogen, prin care trece un curent de hidrogen molecular curat, venind în contact permanent cu metalul. Hidrogenul se absoarbe în platina spongioasă, sub formă de atomi liberi de hidrogen, ce se

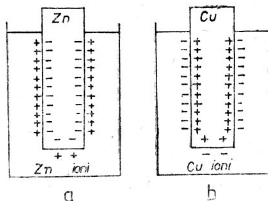


Fig. 3.11. Formarea stratului dublu în cazul metalelor care se încarcă negativ (*a*) sau pozitiv (*b*).

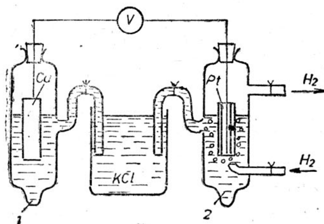
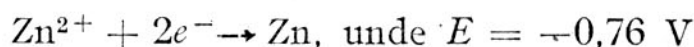


Fig. 3.12. Pilă cu electrod de hidrogen, utilizată la determinarea potențialelor de electrod standard, compusă din:
1 — electrod de tipul I (metal cufundat în soluția ionilor săi) și *2* — electrod de hidrogen.

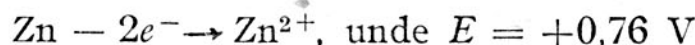
comportă întocmai ca și cînd hidrogenul s-ar afla în stare metalică, avînd tendința de a trimite ioni de H^+ în soluție: $Pt(H_2,\ p = 1\ at)/H_3O^+,\ a = 1$.

Cu ajutorul valorilor potențialelor de electrod standard (E^0_{el}), s-a construit *seria tensiunilor* în scara de hidrogen (tabelul 3.5). *Potențialul de electrod standard* (normal) se definește ca potențialul unui metal la 25 °C, aflat într-o soluție a ionilor de concentrație 1 n, în raport cu electrodul standard de hidrogen $E_{H_2} = 0{,}0$ atunci cînd activitatea ionilor de hidrogen din soluție este egală cu unitatea ($a_{H^+} = 1$) și presiunea hidrogenului gazos H_2 este o atmosferă. De fapt, potențialul de electrod corespunde reacției de reducere. De exemplu:



$$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn,\ \text{unde}\ E = -0{,}76\ V$$

Acesta este egal și de semn contrar cu potențialul de oxidare:



$$Zn - 2e^- \rightarrow Zn^{2+},\ \text{unde}\ E = +0{,}76\ V$$

Dintre metale, litiul are potențialul negativ cel mai mare (−3,045 V), deși este cel mai puțin electropozitiv din grupa metalelor alcaline. Comportarea se datorește energiei de hidratare foarte mare a ionului de Li^+ și volumului ionic mic.

Prezența în soluție a unor ioni sau molecule generatori de complecși (OH^-, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NH_3 etc.) sau a unor agenți de precipitare poate să producă deplasări considerabile ale potențialelor de oxidare ale metalelor sau ale ionilor acestora. De exemplu argintul, care în mod normal are un potențial (+0,81 V) ce îl situează în rîndul metalelor nobile, în soluție de cianură alcalină se comportă ca un metal mai puțin nobil decît staniul și plumbul.



$$Ag + 2CN^- \rightarrow [Ag(CN)_2]^-,\ E = -0{,}31\ V$$

Deși teoretic cuprul, avînd potențialul de electrod (+0,337), nu se dizolvă în hidracizi diluați, el se dizolvă puțin în soluții de acid clorhidric con-

Tabelul 3.5

Potențiale de oxidare standard ale metalelor în scara de hidrogen la 25°C (1 atm, $a = 1$)

ELECTRODUL	E^{o}_{el}, V	ELECTRODUL	E^{o}_{el}, V	ELECTRODUL	E^{o}_{el}, V
Li/Li^{+}	+3,045	U/U^{3+}	+1,80	Pb/Pb^{2+}	+0,126
K/K^{+}	+2,925	Hf/Hf^{4+}	+1,70	Fe/Fe^{3+}	+0,036
Rb/Rb^{+}	+2,925	Al/Al^{3+}	+1,66	$H_2/2H^{+}$	+0,000
Cs/Cs^{+}	+2,923	Ti/Ti^{2+}	+1,63	W/W^{4+}	−0,11
Ra/Ra^{2+}	+2,92	Zr/Zr^{4+}	+1,56	Sb/Sb^{3+}	−0,20
Ba/Ba^{2+}	+2,90	Mn/Mn^{2+}	+1,18	Bi/Bi^{3+}	−0,23
Sr/Sr^{2+}	+2,89	V/V^{2+}	+1,18	Cu/Cu^{2+}	−0,337
Ca/Ca^{2+}	+2,87	Nb/Nb^{3+}	+1,1	Re/ReO_4^{-}	−0,34
Na/Na^{+}	+2,714	Se/Se^{2+}	+0,78	Ru/Ru^{2+}	−0,45
La/La^{3+}	+2,52	Zn/Zn^{2+}	+0,763	Tc/TcO_4^{-}	−0,60
Ce/Ce^{3+}	+2,48	Cr/Cr^{3+}	+0,74	Rh/Rh^{2+}	−0,60
Nd/Nd^{3+}	+2,44	Ta/Ta^{5+}	+0,7	Cu/Cu^{+}	−0,521
Sm/Sm^{3+}	+2,41	Nb/Nb^{5+}	+0,60	$2Hg/Hg_2^{2+}$	−0,789
Gd/Gd^{3+}	+2,40	Ga/Ga^{3+}	+0,53	Mn/MnO_4^{-}	−0,79
Mg/Mg^{2+}	+2,37	Te/Te^{2+}	+0,51	Ag/Ag^{+}	−0,7991
Y/Y^{3+}	+2,37	Fe/Fe^{2+}	+0,44	Rh/Rh^{3+}	−0,8
Am/Am^{3+}	+2,32	Cd/Cd^{2+}	+0,403	Os/Os^{2+}	−0,85
Lu/Lu^{3+}	+2,25	In/In^{3+}	+0,342	Hg/Hg^{2+}	−0,854
Sc/Sc^{3+}	+2,08	Tl/Tl^{+}	+0,336	Pd/Pd^{2+}	−0,987
Pu/Pu^{3+}	+2,07	Co/Co^{2+}	+0,277	Ir/Ir^{2+}	−1,15
Th/Th^{4+}	+1,90	Ni/Ni^{2+}	+0,250	Pt/Pt^{2}	−1,2
Np/Np^{3+}	+1,86	Mo/Mo^{3+}	+0,2	Au/Au^{3}	−1,50
Be/Be^{2+}	+1,85	Sn/Sn^{2+}	+0,136	Au/Au^{+}	−1,68

centrat cu degajare de hidrogen, în urma formării ionului complex $[CuCl_2]^-$, cînd potențialul cuprului crește peste acela al hidrogenului:



$$Cu + 2HCl = H[CuCl_2] + 1/2H_2$$

Cuprul poate reacționa și cu soluțiile apoase de acid clorhidric, cu dezvoltare de hidrogen, în prezența unor liganzi cum ar fi ureea, datorită formării de combinații complexe. Metalele situate la începutul seriei tensiunilor, metalele comune cu potențiale de oxidare pozitive mari, se caracterizează prin proprietăți puternic reducătoare, spre deosebire de metalele de la sfîrșitul seriei, cu potențiale de oxidare negative, greu de oxidat, denumite ,,metale nobile'', ai căror ioni acționează ca oxidanți puternici. Conform seriei tensiunilor, fiecare metal dislocuiește metalul următor din soluția ionilor săi și este dislocuit de metalele care-l preced, reacția fiind cu atît mai evidentă, cu cît cele două metale au potențialele mai îndepărtate. Pe baza potențialelor de electrod s-au elaborat procedee de extracție a unor metale mai scumpe cu metale mai ieftine și ușor accesibile (procedeul cementării). De exemplu:



$$2Na[Au(CN)_2] + Zn \rightarrow 2Au + Na_2[Zn(CN)_4]$$

După modul în care metalele reduc ionul hidroniu (H_3O^+) la hidrogen elementar, respectiv după modul de punere în libertate a hidrogenului

dintr-o soluție acidă, alcalină sau din apă pură, metalele situate înaintea hidrogenului se clasifică în :

— *metale cu potențiale de oxidare pozitive mari* (metalele alcaline și alcalino-pămîntoase propriu-zise) capabile să deplaseze hidrogenul chiar și din apă, la temperatura camerei:



$$Na + H_2O \rightarrow NaOH + 1/2H_2$$

— *metale cu potențiale de oxidare pozitive destul de mari* (Mg, Al, Ti, Mn, Zn, Fe, Cd), care se dizolvă în acid clorhidric la rece, cu degajare de hidrogen :



$$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$$

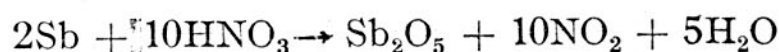
— *metale cu potențiale de oxidare pozitive mici* (Co, Ni, Sn, Pb), care reacționează cu acidul clorhidric numai la cald :



$$Sn + 2HCl \rightarrow SnCl_2 + H_2$$

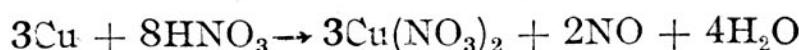
Metalele situate după hidrogen, care se dizolvă în agenți oxidanți puternici, se clasifică în :

— *metale care se dizolvă în acid azotic concentrat la rece* (Sb, Bi) :



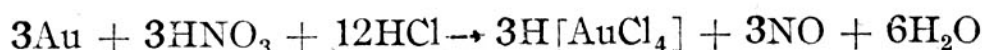
$$2Sb + 10HNO_3 \rightarrow Sb_2O_5 + 10NO_2 + 5H_2O$$

— *metale care se dizolvă în acid azotic cald* (Cu, Ag, Hg) :



$$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

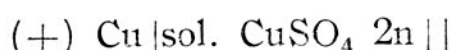
— *metale care se dizovă în apă regală* (Ir, Pd, Pt, Au) :



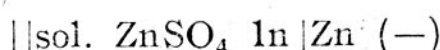
$$3Au + 3HNO_3 + 12HCl \rightarrow 3H[AuCl_4] + 3NO + 6H_2O$$

Pilele electrice (elementele galvanice) sînt dispozitive în care energia chimică se transformă în energie electrică. Se pot clasifica în pile reversibile și pile ireversibile.

Pilele reversibile sînt constituite din doi electrozi reversibili în raport cu anionul, reunite prin conductoare ionice (soluții de electrolit). De exemplu *pila reversibilă Daniel-Jacobi*, care dezvoltă o tensiune electromotoare de 1,10 V (fig. 3.13) :



$(+)$ Cu|sol. $CuSO_4$ 2n||



||sol. $ZnSO_4$ 1n|Zn $(-)$

$$E = E_{Cu} - E_{Zn} = +0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ V}$$

Aceste pile se caracterizează prin faptul că reacția chimică începe în momentul închiderii circuitului exterior.

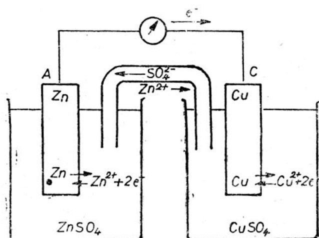


Fig. 3.13. Pilă reversibilă Daniel-Jacobi cupru-zinc.

Pilele ireversibile sînt formate din două metale diferite cufundate în același electrolit. De exemplu:



$$(-)\ Zn\,|H_2SO_4|\,Cu\ (+)$$

Ele se caracterizează prin faptul că reacția electrochimică are loc spontan, prin simplul contact al electrozilor cu soluțiile.

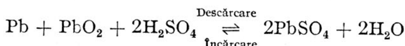
Un bun exemplu îl constituie *pila Léclanché* formată din electrozi de zinc și cărbune (cu MnO_2 ca depolarizant), introduși într-o pastă absorbantă ce conține ca electrolit o soluție de clorură de amoniu și de zinc, putînd dezvolta o tensiune electromotoare de 1,5 V:



$$(-)Zn\,|ZnCl_2 \cdot NH_4Cl\,|C \cdot MnO_2(+)$$

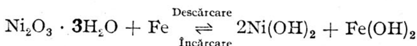
Acumulatoarele sînt pile secundare, capabile să înmagazineze energia electrică. În principal, se clasifică în acumulatoare acide și acumulatoare alcaline.

Acumulatoarele acide (de plumb) sînt constituite din catozi de plumb și anozi de dioxid de plumb, cufundați într-o soluție de acid sulfuric și dezvoltă o tensiune electromotoare de 2,01–2,06 V. Prin descărcare, anodul este redus la sulfat de plumb, iar catodul este oxidat tot la sulfat de plumb. La încărcare se reformează electrozii inițiali conform reacției:



$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \underset{\text{Încărcare}}{\overset{\text{Descărcare}}{\rightleftharpoons}} 2PbSO_4 + 2H_2O$$

Acumulatoarele alcaline (Edison, fier—nichel) sînt formate din catozi de fier și anozi de oxid de nichel (III) hidratat, cufundați în soluție de hidroxid de potasiu, în care reacția globală se bazează pe instabilitatea nichelului (III):



$$Ni_2O_3 \cdot 3H_2O + Fe \underset{\text{Încărcare}}{\overset{\text{Descărcare}}{\rightleftharpoons}} 2Ni(OH)_2 + Fe(OH)_2$$

Se cunosc și acumulatoare nichel-cadmiu. Aceste acumulatoare dezvoltă o tensiune electromotoare de 1,35 V, sînt mai robuste decît cele de plumb și au o durată de funcționare mai mare decît ele.

3.6. Coroziunea metalelor

Fenomenul de distrugere totală sau parțială a metalelor sub acțiunea agenților chimici sau electrochimici din mediul înconjurător, cu formarea unor compuși chimici, se numește *coroziune*.

Sub acțiunea agresivă a mediului înconjurător, coroziunea aduce pagube cu greu de evaluat economiei mondiale, pagube care afectează peste 10% din producția mondială de metal.

În funcție de mecanismul de desfășurare a procesului, coroziunea se poate clasifica în: *coroziune chimică* și *coroziune electrochimică*, după modul în care este afectată suprafața metalului, ea poate fi *generală* sau *localizată*, iar după structura metalului întîlnim: *coroziune intercristalină* (cînd

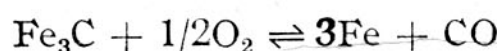
afectează limitele dintre cristalele metalului), *transcristalină* (distrugerea fisurată, perpendicular pe direcția tensiunilor interne), și *coroziune selectivă* (distruge un anumit component al aliajului).

Coroziunea chimică este un proces de distrugere a metalelor și aliajelor la suprafață, prin încălzire peste 100 °C, în contact cu un gaz agresiv sau cu neelectroliți, urmat de acoperirea cu pelicule de coroziune formate din oxizi, sulfați, halogenuri, și altele. Aceste pelicule pot să aibă efect protector atunci cînd au o anumită grosime, aderență, stabilitate, cînd sînt compacte, continue, lipsite de pori și prezintă proprietăți mecanice superioare.

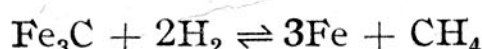
În general, coroziunea chimică este influențată de: natura metalului, de starea suprafeței metalice, de temperatură și de mediul agresiv.

La temperaturi înalte și sub acțiunea gazelor industriale, instalațiile pot suferi mari pierderi, pe baza unor forme speciale de coroziune cum sînt:

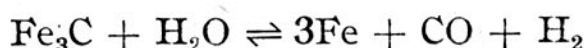
— *decarburarea superficială* a oțelului sub acțiunea oxigenului, hidrogenului, vaporilor de apă și dioxidului de carbon, la temperaturi înalte:



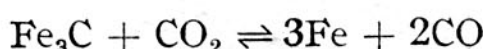
$$Fe_3C + 1/2O_2 \rightleftharpoons 3Fe + CO$$



$$Fe_3C + 2H_2 \rightleftharpoons 3Fe + CH_4$$



$$Fe_3C + H_2O \rightleftharpoons 3Fe + CO + H_2$$



$$Fe_3C + CO_2 \rightleftharpoons 3Fe + 2CO$$

fenomen care afectează proprietățile mecanice ale oțelului. Reacția cu hidrogenul conduce și la fragilizarea oțelurilor.

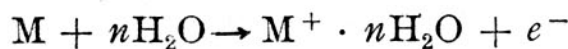
Aceste fenomene dăunătoare pot fi evitate dacă se lucrează în atmosferă protectoare, iar oțelurile se aliază cu niobiu, titan, wolfram, vanadiu sau zirconiu;

— *nitrurarea* oțelurilor refractare cu conținut de siliciu, aluminiu, crom, la temperaturi înalte, în atmosferă de azot.

Pentru evitarea acestui fenomen se lucrează în atmosferă de azot și oxigen, care favorizează acoperirea oțelurilor cu straturi protectoare de oxizi.

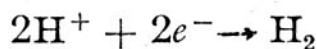
Coroziunea electrochimică a metalelor și aliajelor se desfășoară la suprafața acestora cînd în prezență de electroliți se produc două tipuri de reacții paralele:

— *procesul anodic* de oxidare a metalului (distrugerea propriu-zisă):



$$M + nH_2O \rightarrow M^+ \cdot nH_2O + e^-$$

— *procesul catodic* de reducere a ionilor de hidrogen în mediu acid (coroziune prin depolarizare cu hidrogen), sau a oxigenului dizolvat în electrolit, în mediu alcalin (coroziune prin depolarizare cu oxigen):



$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$



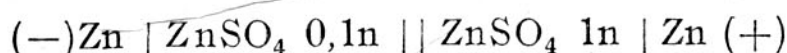
$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$$

Pentru explicarea mecanismului de coroziune electrochimică a metalelor și aliajelor, s-au elaborat două teorii: teoria formării elementelor galvanice și teoria formării pilelor locale.

Teoria formării elementelor galvanice. Numeroase procese de coroziune ale instalațiilor tehnologice pot fi explicate în mod satisfăcător, admițînd formarea următoarelor tipuri de pile galvanice:

— *pile Daniel,* cînd două metale de specii diferite se află cufundate în soluții de electroliți diferiți. Diferența de potențial care apare în circuitul exterior determină dizolvarea metalului de la anod și depunerea din soluție a celeilalte specii metalice la catod. Pe această cale se explică coroziunea multor instalații tehnologice confecționate din metale diferite;

— *pile de concentrație,* formate din electrozi identici, care se deosebesc prin concentrația soluției de electrolit în jurul electrozilor, prin temperatură, viteză de circulație, saturare în oxigen:



$$(-)Zn \mid ZnSO_4\ 0{,}1n \mid\mid ZnSO_4\ 1n \mid Zn\ (+)$$

Acest tip de coroziune este specific conductelor subterane;

— *pile galvanice formate din metale de specii diferite,* cufundate în același electrolit:



$$(-)\ Fe \mid NaCl \mid Cr\ (+)$$



$$(-)\ Fe \mid H_2SO_4 \mid Cu\ (+)$$

Coroziunea de acest gen este foarte răspîndită în industria chimică, unde ansambluri din metale diferite vin în contact cu un anumit electrolit.

Teoria formării pilelor locale (micropile). Pe suprafețele eterogene ale metalelor și aliajelor impure, cu incluziuni sau zone tensionate, sub acțiunea unui agent corosiv, apar numeroase pile galvanice locale, microscopice și submicroscopice, în care rolul anodic îl are metalul de bază, iar cel catodic îl au incluziunile de elemente străine. Prin funcționarea lor, zonele se distrug, iar incluziunile catodice sînt protejate.

Favorizînd formarea pe suprafața metalului a unor pelicule protectoare de oxizi sau adsorbția de oxigen (pasivizare), procesul anodic poate fi redus considerabil.

Cei mai importanți factori care influențează coroziunea chimică sînt: natura metalului (specia de metal, puritatea, structura), gradul de prelucrare a suprafeței metalelor și natura mediului agresiv (*p*H, concentrația oxigenului de-a lungul suprafeței metalice).

În general, metalele pure și omogene rezistă mai bine la coroziune. În cazul aliajelor, cele cu structură de soluții solide au stabilitate mai mare decît cele cu structură eterogenă, deci cu conținut de compuși intermetalici. De asemenea, se observă o sporire a rezistenței metalelor pe măsură ce crește gradul de prelucrare al suprafețelor (lustruire, pilire, strunjire), cu mențiunea că, la început, suprafața proaspăt prelucrată este mai puțin rezistentă. După oxidare în contact cu aerul rezistența crește. Aciditatea soluției agresive influențează coroziunea în sensul că, prin creșterea ei, se ușurează depolarizarea catodică; de asemenea, se modifică gradul de solubilitate al produselor.

Soluțiile aerate accelerează coroziunea (prin depolarizare catodică) și stabilizează pelicula protectoare de pe suprafața metalelor.

Pentru frînarea procesului de coroziune se utilizează inhibitori cum sînt: fosfații, cromații, aminele, tioureea, piridina și altele.

Dintre factorii fizici care accelerează coroziunea, se menţionează temperatura, presiunea şi viteza de curgere a electrolitului.

Tipuri specifice de coroziune. După condiţiile concrete în care sînt supuse la coroziune metalele şi aliajele din mediul ambiant, se cunosc mai multe tipuri specifice de coroziune : coroziunea atmosferică, subterană, coroziunea datorită solicitărilor mecanice şi microbiană.

Coroziunea atmosferică este cea mai importantă formă de distrugere a metalelor, mai ales în zonele urbane şi industriale, unde aerul poluat conţine cantităţi variabile de gaze, particule solide şi suspensii. Acţiunea ei asupra metalelor este de natură electrochimică cu participarea oxigenului. Spre deosebire de coroziunea atmosferică uscată, care de regulă conduce la formarea unor pelicule subţiri de oxid la suprafaţa metalelor, cea umedă este apreciabilă, mai ales în zonele industriale.

Coroziunea subterană se datoreşte curenţilor de dispersie (de la căi ferate, tramvai, metrou, instalaţii electrice) şi naturii solului, viteza coroziunii crescînd cu umiditatea. Ea este de natură electrochimică, reducerea oxigenului fiind procesul catodic predominant. Acest fel de coroziune afectează conductele, rezervoarele, stîlpii şi instalaţiile îngropate în sol.

Coroziunea datorită solicitărilor mecanice (a forţelor de tracţiune) duce la fisurarea corosivă, la oboseala la coroziune (modificări plastice de alunecare) şi la coroziune prin frecare (micşorarea dimensiunilor pieselor cuplate).

Coroziunea microbiologică conduce la distrugerea metalelor sub acţiunea microorganismelor, mărind, mai ales, distrugerea subterană şi masivă a oţelului cu circa 10%. În acest caz, procesul electrochimic este influenţat de atacul bacteriilor.

Pasivitatea metalelor este o stare de maximă rezistenţă pe care o prezintă unele metale şi aliaje într-un mediu dat, în urma formării de pelicule protectoare pe suprafaţa metalică. Pasivizarea conduce la inhibarea cinetică a reacţiei de ionizare, conferind metalelor caracter de metale nobile, neatacabile.

Metalele se pasivizează prin polarizare anodică sau cu agenţi oxidanţi puternici. Dintre metale, cea mai mare capacitate de pasivizare prezintă : cromul, fierul, nichelul, aluminiul, tantalul, niobiul şi wolframul, cele mai pasive şi neatacabile metale fiind aurul şi platina. De exemplu, fierul, aluminiul şi cromul se dizolvă uşor în acid azotic diluat, dar nu se dizolvă în acid azotic concentrat. Interesant este faptul că elementele amintite, după ce au fost tratate cu acid azotic concentrat, nu se mai dizolvă nici în cel diluat. Din punct de vedere electrochimic, trecerea metalului în stare pasivă este însoţită de o creştere a potenţialului său, adică de înnobilarea metalului. De exemplu : Fe/Fe^{2+} de la $-0{,}44$ V creşte la $+1{,}10$ V, devenind aparent mai nobil ca argintul, iar Cr/Cr^{2+} de la $-0{,}60$ V, creşte la $+0{,}9$ V. De aceea, fierul pasivizat nu mai deplasează cuprul şi argintul din soluţiile ce conţin ionii lor.

Unele metale se pasivizează şi în alte medii agresive. De exemplu, plumbul se pasivizează în acid sulfuric, graţie formării unei pelicule protectoare de sulfat de plumb, magneziul se pasivizează în soluţii alcaline sau de acid fluorhidric, molibdenul şi niobiul în acid clorhidric, iar nichelul în hidroxizi alcalini. Metalele din triada fierului se pasivizează mai uşor în mediu alcalin, pe cînd molibdenul şi wolframul în mediu acid.

Dintre anioni, cei bogaţi în oxigen (NO_3^-, CrO_4^{2-}, ClO_3^-, $Cr_2O_7^{2-}$) favorizează pasivizarea, pe cînd ionii de Cl^- împiedică apariţia ei.

Prin îndepărtarea peliculei protectoare de pe suprafaţa metalului, acesta se depasivizează trecînd în stare activă.

Metalele cu proprietatea de a deveni pasive transmit această proprietate şi aliajelor lor. De exemplu oţelurile aliate cu crom, nichel şi molibden devin la fel de pasive ca şi metalele pure. Pentru explicarea fenomenului de pasivizare, s-au elaborat două teorii : teoria formării peliculelor de oxizi şi teoria adsorbţiei.

Teoria peliculei de oxizi (Faraday) atribuie pasivizarea metalelor formării de pelicule subţiri de oxizi la suprafaţa lor, care izolează metalul de mediul înconjurător, împiedicînd dizolvarea sau oxidarea ulterioară a metalului.

Dezvoltînd teoria peliculei de oxid, Chistiakovschi demonstrează că pasivitatea metalelor se datoreşte acestei pelicule, subţiri, sticloase şi bună conducătoare de electricitate, protectoare faţă de acţiunea agresivă ulterioară a mediului exterior.

Teoria adsorbţiei presupune că pasivizarea metalelor se datoreşte adsorbţiei de mici cantităţi de oxigen pe suprafaţa lor, formînd un strat de atomi sau molecule protector. De exemplu, adsorbţia a numai 6% oxigen la suprafaţa platinei reduce de circa patru ori viteza de dizolvare. La fel şi în cazul fierului.

Prevenirea şi combaterea coroziunii. Pentru micşorarea şi combaterea proceselor de coroziune se folosesc acoperiri protectoare care izolează metalele de acţiunea agenţilor agresivi. După natura lor, acoperirile se clasifică în : acoperiri metalice, nemetalice de natură anorganică şi acoperiri organice.

Acoperirile metalice se pot realiza prin metode mecanice, chimice şi electrochimice. Cele mai importante sînt :

— *Placarea (vălţuirea)* constă din presarea sau laminarea la rece sau la cald a metalului de bază cu foi de metal mai nobil (protector).

— *Cufundarea în metal topit.* Piesele metalice, în special de oţel, se introduc într-o baie de metal protector topit, uşor fuzibil cum sînt : plumbul, zincul, staniul sau aluminiul. Deşi stratul de metal depus este aderent şi dens, el prezintă unele neajunsuri cum sînt : neuniformitatea şi preţul de cost ridicat.

— *Pulverizarea (metalizarea).* Cu ajutorul unui jet de aer, metalul protector, topit în arc electric sau flacără de gaz oxiacetilenică, se proiectează pe suprafaţa fierbinte a metalului de protejat. Pe această cale, piesele metalice, în special din oţel carbon, se acoperă cu : aluminiu, cadmiu, staniu, plumb, oţeluri inoxidabile sau bronzuri.

— *Difuziunea* se bazează pe reacţii chimice provocate între suprafaţa metalului şi elementele de protecţie în stare solidă sau gazoasă, la temperaturi înalte, cînd metalul protector difuzează în adîncimea pieselor de oţel, formînd aliaje de tipul soluţiilor solide rezistente la coroziune.

Printre acestea se remarcă acoperirea oţelurilor cu aluminiu *(termoalitarea)*, cu crom *(termocromarea)*, cu siliciu *(termosilicierea)*. În primul caz, oţelul se introduce într-un dispozitiv ce conţine un amestec de pulbere de aluminiu, Al_2O_3 şi NH_4Cl şi se încălzeşte la 1000 °C. În celelalte cazuri,

oțelul se saturează cu vapori de clorură de crom sau tetraclorură de siliciu la temperaturi înalte.

— *Galvanizarea* constă din depunerea unor straturi metalice protectoare, prin electroliza soluțiilor apoase ce conțin săruri ale metalului protector. Piesele metalice se montează la catod, iar anodul este format din metalul protector. Aproape toate metalele tehnice, cu excepția aluminiului, pot să formeze acoperiri galvanice. Cele mai utilizate sînt : nichelarea, cromarea, stanarea, zincarea.

Acoperirile nemetalice de natură anorganică se pot realiza prin diferite metode, după cum urmează :

— *Oxidarea suprafețelor metalice* are ca scop formarea unor pelicule de oxizi aderente la suprafața metalului, capabile să-l protejeze de acțiunile agenților corosivi. Ea se realizează prin metode chimice (brunarea) și electrochimice (oxidarea anodică). *Brunarea* constă din introducerea metalelor încălzite la temperaturi înalte în băi cu soluții foarte concentrate de alcalii în amestec cu oxidanți, cum sînt dioxidul de mangan, azotatul de sodiu etc. Piesa brunată capătă o culoare neagră și luciu metalic. *Oxidarea anodică* a oțelului se realizează în soluții concentrate de hidroxid de sodiu la 80°C, iar a aluminiului (aloxarea), în soluții de acid sulfuric, anhidridă cromică sau acid oxalic. Simultan se poate adăuga și un colorant.

— *Fosfatarea suprafețelor metalice* urmărește acoperirea oțelurilor sau a fontelor cu pelicule protectoare de fosfat. Se folosesc procedee chimice sau electrochimice. Procedeele chimice constau din cufundarea pieselor metalice într-o soluție de fosfați de mangan și fier sau de fier și zinc la 98°C, sau în acoperirea cu pigmenți din grupa fosfaților de crom, stronțiu, zinc și mangan. Pe aceste căi se produce fosfatarea suprafeței metalului și formarea unor complecși aderenți la metal și inhibitori de coroziune. Procedeul electrochimic se realizează în băi formate din acid fosforic, oxid de zinc și fosfat trisodic.

— *Emailarea* este un procedeu de acoperire a fontelor și oțelurilor cu o masă sticloasă și aderentă. Se utilizează la protecția reactoarelor, autoclavelor etc., care se fabrică la IPRUC—Făgăraș.

Acoperiri organice. Pentru protecția anticorosivă se utilizează cu succes polimerii, elastomerii, masele bituminoase și asfaltul. Ele se aplică sub forma de lacuri și vopsele, cînd formează pelicule protectoare, sau cu ajutorul lor se căptușesc, se plachează sau se înfășoară materialele de protejat. Foarte răspîndit este și procedeul de cauciucare a suprafețelor metalice cu cauciuc vulcanizat, nevulcanizat sau cu ebonită.

4. Capacitatea metalelor de a forma aliaje

După cum se cunoaşte, metalele sînt insolubile în dizolvanţi obişnuiţi, dar se dizolvă în stare topită unele în altele, formînd amestecuri omogene, cu cîteva excepţii (Al—Fe; Al—Sb; Fe—Pb).

Astfel de amestecuri prin solidificare pot da naştere la soluţii solide, combinaţii intermetalice sau faze intermediare. Materialele constituite din două sau mai multe elemente, dintre care cel puţin elementul predominant este metal, se numesc *aliaje*.

În cazul în care după solidificare amestecul rămîne omogen şi în fază solidă, el se numeşte *soluţie solidă*. În cadrul soluţiilor solide, atomii elementelor sînt la fel de intens combinaţi ca într-un compus chimic, însă fără a rezulta molecule de o anumită compoziţie. Concentraţia soluţiilor solide se exprimă prin conţinutul cantitativ al componentelor în procente, în raport cu greutatea aliajului. Solubilitatea metalelor într-un metal dat depinde de concentraţia electronilor exteriori, adică de raportul dintre numărul total al electronilor exteriori şi numărul total de atomi din cristal. Hume şi Rothery stabilesc că solubilităţile naturale ale metalelor nu sînt reciproce. Acest lucru trebuie înţeles în sensul că, în condiţii în rest echivalente, un metal de valenţă mai mică poate dizolva o cantitate mai mare dintr-un metal de valenţă mai ridicată.

Dacă după solidificare se separă două sau mai multe faze, rezultă un sistem eterogen care poate fi format din: metale pure, soluţii solide ale celor două metale, combinaţii intermetalice sau faze intermediare.

Combinaţiile chimice care se formează prin alierea metalelor sau semimetalelor şi nemetalelor, mult deosebite din punctul de vedere al electronegativităţii lor, se numesc *combinaţii intermetalice*. Se formează în proporţii stoechiometrice definite şi au uneori formule brute corespunzînd stărilor de oxidare normale ale elementelor (Mg_2Si, Mg_2Ge etc.). De cele mai multe ori sînt nestoechiometrice (Cu_3Sn, Ag_5Al_3, $MgZn_5$ etc.). Combinaţiile intermetalice se caracterizează prin proprietăţi metalice mai mult sau mai puţin pronunţate. Prezintă luciu metalic, opacitate, conductibilităţi termice şi electrice slabe, inferioare acelora ale metalelor componente în stare pură, punctele de topire şi duritatea avînd valori superioare. Fazele intermediare ocupă o poziţie intermediară între soluţiile solide şi combina-

țiile intermetalice, atît din punct de vedere al diferenței dintre caracterul chimic al metalelor, cît și al raportului de combinare. Deși compoziția lor pare cu totul neobișnuită, ea respectă două reguli:

— factorul care determină compoziția fazelor este dat de raportul dintre numărul electronilor exteriori și numărul total al atomilor care intră în formula lor chimică *(regula Hume—Rothery)*;

— în sisteme binare, succesiunea fazelor formate la variația compoziției este aceeași pentru un număr relativ mare de sisteme.

Urmărind tendința metalelor de a forma aliaje se constată următoarele:

— *Aliaje de tip soluții solide* se realizează în sisteme care conțin metale asemănătoare, cu aceeași rețea cristalină, iar diferența dintre dimensiunile lor atomice este mai mică de 15%. Dacă una din aceste condiții nu se respectă, soluțiile solide se formează numai în anumite limite de concentrație ale componentelor sau nu se formează deloc. De aceea, tendința de a forma serii continue de soluții solide se întîlnește la metalele înrudite din punct de vedere chimic, cum sînt cele aparținînd aceleiași grupe sau subgrupe (K—Rb; Ni—Pd; Au—Ag; Cu—Au, dar nu și Ag—Cu) și la metale din subgrupe nu prea îndepărtate (Au—Mn; Au—Ni; Au—Pt; Ag—Pd; Cu—Ni; Cu—Pd; Fe—Mn; Fe—Ni; Fe—V; Pt—Ir) sau la elementele din blocul *p* apropiate (In—Pb; Sb—As). Metalele din blocul *s* și din blocul *d* (grupele III*B*—VIII*B*) nu formează serii continue de soluții solide cu elementele din blocul *p* și din subgrupa zincului.

— *Aliajele de tip combinații intermetalice* sînt generate de metalele din blocul *s* cu elementele din blocul *p* și din subgrupa zincului. Uneori acestea sînt stoechiometrice (Mg_2Si, Mg_3As_2) și cristalizează în rețele de tip würtzită sau antifluorină, iar altele au stoechiometrie simplă (CuSi; CrSb; RbSb etc.).

— *Aliajele conținînd faze intermediare* apar între metalele tranziționale *d* (excepție grupa zincului) și metalele din blocul *s* sau din grupele II*B*, III*A* și Pb (CuZn, Cu_5Sn, CoAl etc.).

4.1. Rețele cristaline ale fazelor

Fazele pe bază de compuși chimici cristalizează în rețele moleculare, iar cele de tip soluții solide în rețele de substituție sau de interstiție. Rețelele de substituție rezultă atunci cînd atomii unuia din componenți sînt substituiți din nodurile rețelei sale de atomii celuilalt component, substituția putînd fi ordonată sau neordonată. În rețelele de interstiție, atomii unuia din metale se situează în interstițiile rețelei celuilalt metal (fig. 4.1).

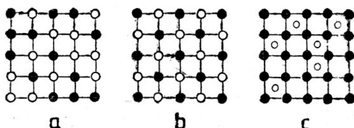


Fig. 4.1. Situarea atomilor metalici în cadrul rețelelor: *a* — de substituție neordonată; *b* — de substituție ordonată; *c* — interstițiale.

De regulă, rețelele cristaline ale fazelor sînt *suprarețele*, adică rețele ordonate ce se obțin prin rearanjarea atomilor din rețelele inițiale într-o nouă simetrie corespunzătoare aliajului dat.

În general, aliajele se caracterizează prin proprietăți calitativ superioare față de ale metalelor componente. Această diferență este cu atît mai mare cu cît diferența dintre componente este mai mare.

4.2. Analiza termică a aliajelor

Analiza termică se utilizează în mod curent la studiul aliajelor. În acest scop, o serie de aliaje de compoziții diferite, pe care le pot forma două elemente, se aduc în stare topită, apoi se răcesc uniform, urmărindu-se variația temperaturii în timp, cu ajutorul unui termoelement. Spre deosebire de metalele pure, toate aliajele, cu excepția unuia singur ce corespunde punctului eutectic, au două puncte critice de solidificare, unul marcînd începutul, iar celălalt sfîrșitul solidificării. Așezînd pe abscisă concentrațiile aliajelor, iar pe ordonată temperaturile critice și cele de topire ale metalelor pure, se obțin diagrame de echilibru (fig. 4.2). Prezența pe diagrama de echilibru a unui minim indică faptul că, în stare solidă, componentele sînt total nemiscibile, formînd un *eutectic*. Eutecticul este aliajul care conține un amestec mecanic de două sau mai multe faze solide, cristalizate simultan dintr-o soluție solidă, la temperatură constantă, inferioară punctelor de topire ale componentelor. Prezența unui maxim pe diagramă indică formarea în sistem a unui compus intermetalic.

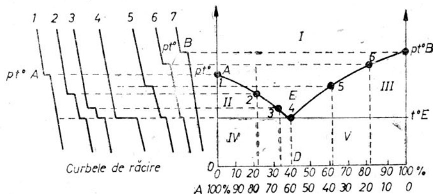


Fig. 4.2. Construirea diagramelor de echilibru pe baza curbelor de răcire, în cazul unor sisteme binare cu eutectic.

În linii mari, aliajele se obțin prin difuzie în stare lichidă, adică prin topirea împreună a componentelor, sau prin difuzie în stare solidă, la încălzirea componentelor aflate în contact, prin condensare din faza gazoasă sau prin precipitare combinată cu electroliza, din soluții apoase.

4.3. Tipuri reprezentative de aliaje

Aliaje omogene. Caracteristic acestor aliaje este faptul că cele două componente sînt complet solubile atît în fază lichidă cît și după solidificare, formînd soluții solide omogene. Pe diagrama de echilibru (fig. **4.3**),

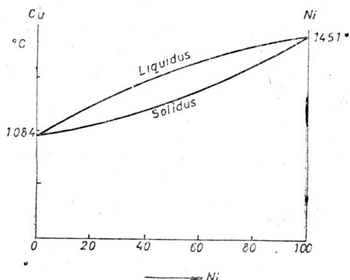


Fig. 4.3. Diagrama de echilibru a sistemului Ni-Cu, caracteristică aliajelor omogene.

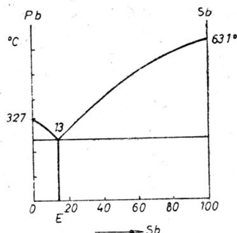


Fig. 4.4. Diagrama de echilibru a sistemului Pb-Sb, caracteristică aliajelor eterogene cu eutectic.

curba superioară (liquidus) indică temperaturile la care încep să se separe cristale de aliaj, compoziția acestora corespunzînd cu punctul de pe curba solidus, situat pe aceeași orizontală. Astfel de aliaje formează: Cu—Ni, Bi—Sb, Cu—Au, Fe—Co, Fe—Ni, Au—Ag.

Aliaje eterogene cu eutectic. Se caracterizează prin aceea că cele două componente sînt total miscibile numai în stare lichidă, dar complet nemiscibile în stare solidă (fig. 4.4). Printre aliajele de acest gen, se remarcă: Pb—Sb și Bi—Cd.

Aliaje omogene-eterogene. Se caracterizează prin faptul că cele două componente, după solidificare, sînt parțial solubile, separînd cristale mixte. Diagrama de echilibru este o asociere a celor două tipuri extreme: omogene și eterogene cu eutetic (fig. 4.5). Astfel de diagrame prezintă aliajele: Al—Mg, Ag—Cu și Pb—Sn.

Aliaje de tip compuși intermetalici. Rezultă în cazul alierii metalelor care diferă mult prin electronegativitate, ori a metalelor cu semimetale

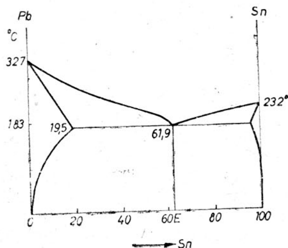


Fig. 4.5. Diagrama de echilibru a sistemului Pb-Sn, caracteristică aliajelor omogen-eterogene.

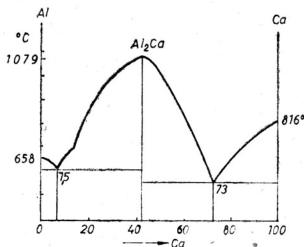


Fig. 4.6. Diagrama de echilibru a sistemului Ca-Al, în care sînt prezenți compuși intermetalici.

sau cu nemetale. Pe diagrama de echilibru, compușii intermetalici se găsesc localizați în maxime (fig. 4.6). Adesea, ele au formule stoechiometrice corespunzătoare stărilor de oxidare uzuale (Ca_2Pb, Mg_2Si, Mg_2Ge) sau aparent stoechiometrice (CrTe, CrSb, MnAs etc.), de cele mai multe ori acestea fiind nestoechiometrice (Cu_3Sn, $NiBi_2$, $MgZn_5$).

În prezent, în funcție de nevoile tehnicii moderne, s-au elaborat un număr impresionant de mare de aliaje, cu cele mai variate proprietăți, aliaje: dure și superdure, refractare, anticorosive, magnetice, rezistente electric, antifricțiune, pentru siguranțe etc., etc.

4.4. Principalele aliaje ale metalelor de tip *s* și *p*

Aliajele de magneziu se caracterizează prin greutate specifică mică. Prin aliere cu siliciu, mangan, aluminiu, zinc și zirconiu, magneziul formează aliaje de turnare și deformabile. Aliajele turnate sub formă de piese au proprietăți comparabile cu cele de aluminiu și se utilizează în aviație, la construcții foarte ușoare, corpuri de pompă, aparate fotografice și de radio, mașini de scris, elicii etc. Cele mai renumite aliaje de magneziu sînt:

— *elektronul*, aliaj biniar de Mg—Al, cu mai puțin de 10% Al și adaos de 0,5% Mn, spre a mări rezistența la coroziune;

— *magnalium*, care conține peste 70% Al și pînă la 11,5% Mg, rezistent la coroziune.

Aliajele de tip Mg—Mn se remarcă prin proprietăți anticorosive față de săruri, alcalii și acid fluorhidric. Aliajele din sistemul Mg—Al—Zn sînt foarte rezistente la șocuri și au proprietăți mecanice bune, fapt pentru care au o largă utilizare, întocmai ca cele de zirconiu.

Aliajele de magneziu deformabile la cald, mai ales prin forjare, aparțin sistemelor: Mg—Mn (2% Mn), Mg—Al—Zn (6% Al; 1% Zn), Mg—Zn—Zr (5% Zn; 0,6% Zr) și Mg—Mn—Ce (2,5% Mn și 0,5% Ce) Prin adaosuri de mici cantități de Li, Ag, Cd, Be și alte elemente, acestea s-au diversificat, lărgind considerabil gama de aliaje pe bază de magneziu.

Aliajele de aluminiu se remarcă prin greutate specifică mică, caracteristici mecanice superioare și variate, proprietăți tehnologice convenabile, conductibilitate termică și electrică mare, rezistență mare la coroziune și altele. După modul de prelucrare, se clasifică în *aliaje pentru turnătorie* și *aliaje deformabile*.

Dintre aliajele de aluminiu pentru turnătorie, cele mai răspîndite sînt aliajele de tip Al—Si cu peste 9% Si, caracterizate prin fluiditate foarte bună și rezistență la coroziune bună. Ele se utilizează la fabricarea corpurilor de pompă, răcitoare, fitinguri, produse casnice etc. Prin adăugarea de mici cantități de Cu, Mg, Ni sau Mn se obțin aliaje cu proprietăți magnetice superioare. Aliajele aluminiului cu 12% Mg sînt cele mai ușoare aliaje ale aluminiului. Avînd rezistența mecanică și la coroziune ridicată, din ele se toarnă cele mai importante piese pentru industria aeronautică și chimică.

Aliajele de aluminiu deformabile pot fi netratabile sau tratabile termic. Din grupa celor netratabile termic, cele mai importante sînt de

tipul Al—Mn și Al—Mn—Mg, care se deformează ușor, au rezistențe medii și se utilizează la confecționarea de profile, table, țevi etc., iar prin recoacere la 350°C, se folosesc la construcții ușoare (aviație, auto, vagoane, construcții mecanice diverse etc.).

Din grupa aliajelor de aluminiu care se durifică prin tratament termic, fac parte *duraluminiurile*, aliaje complexe bogate în aluminiu ce conțin: 3,5—4% Cu; 0,5—1% Mg; 0,5—1% Si; 0,5—1% Mn, în rest aluminiu.

Duraluminiurile sînt aliaje ușoare, cu proprietăți mecanice superioare, putînd fi clasificate în:

— aliaje fără magneziu, cu circa 4% Cu, care formează compusul intermetalic $CuAl_2$, precum și cu ~2% Si, aliaje de prelucrare care se pot căli și îmbătrîni artificial;

— aliaje cu magneziu și siliciu, fără cupru, în care este prezent compusul Mg_2Si ce conține ~0,5—0,7% Mg; ~0,6% Si și ~0,6% Mn, capabile să suporte călirea și îmbătrînirea. După recoacere, ele devin foarte plastice și se laminează ușor. Ele au conductibilitate electrică mare, apropiată de a aluminiului, fapt pentru care se utilizează la confecționarea conductorilor electrici;

— aliaje de mare rezistență cu conținut de cupru, cu care aluminiul formează $CuAl_2$, iar magneziul și siliciul formează Mg_2Si. Aceste aliaje ușoare au proprietăți mecanice superioare, cu rezistență mecanică comparabilă cu a oțelurilor mijlocii.

Duraluminiurile cu pînă la 1,25% Si se numesc *superduraluminiuri* și se caracterizează prin rezistența la rupere și duritate mare. În ultimul timp au apărut aliaje cuaternare Al—Zn—Mg—Cu, utilizate în construcția de avioane, automobile, tractoare, vase maritime, vagoane, cisterne, reactoare nucleare etc.

Aliaje de staniu, plumb, stibiu și bismut. Metalele de tip *p* din grupele IV*A*—V*A* au mare capacitate de a forma aliaje cu puncte de topire joase, aliaje antifricțiune pentru lagăre (cuzineți) și aliaje tipografice. Staniul se remarcă și prin faptul că este componentul principal de aliere al aliajelor pe bază de cupru, cunoscute sub denumirea de *bronzuri* (v. bronzuri). Totodată el se mai introduce, în cantități pînă la 1,0%, ca adaos de aliere al unor alame, spre a le mări rezistența la coroziune (v. alame). Aliajele de plumb și stibiu se mai utilizează și la fabricarea unor ornamente, robinete și monezi. Aliajele de plumb—stibiu stau la baza fabricării plăcilor pentru acumulatoare, a blindajelor pentru protecția cablurilor electrice și altele.

Aliajele de plumb—staniu cu 90% Sn se folosesc pentru lipirea moale (210—250°C).

Aceste metale intră în compoziția aliajelor antifricțiune pentru lagăre, denumite *aliaje babbit*. Dintre ele, cele mai apreciate sînt aliajele babbit pe bază de staniu—stibiu cu 10—12% Sn și adaos de 5,5—6,5% Cu. Alte tipuri de aliaje babbit au ca bază sistemul Sb—Sn—Pb cu 0,7—2% Cu. Alteori se folosesc babbite Pb—Sb cu pînă la 0,25% Sb, cu 0,75—1,1% Ca și 0,65—0,95% Na. Pentru îmbunătățirea proprietăților de antifricțiune se adaugă, acestor sisteme, elemente ca: As, Cd, Ni, P și altele.

În ultimul timp au căpătat o deosebită însemnătate tehnică aliajele de tip Al—Ca, Al—Ni, Al—Fe, Al—Si, precum și cele pe bază de zinc și cadmiu cu adaosuri de Al, Cu, Ni, Mg etc. Ele sînt ușoare și se disting prin rezistență mare și capacitate de a rezista la solicitări, precum și prin tendința redusă de autoîncălzire în timpul lucrului.

Aliajele ușor fuzibile, folosite ca siguranțe de protecție, în special contra incendiilor, sînt construite pe baza sistemului Sn—Bi cu conținut de plumb sau cadmiu, alteori sistemul Sn—Bi—Pb cu adaos de cadmiu sau mercur, denumite *aliaje Wood* (50% Bi, 25% Pb, 12,5% Sn, 12,5% Cd) sau *aliaje Lipowitz* (50% Bi, 26,7% Pb, 13,3% Sn, 10% Cd).

Pentru caractere de litere se folosesc aliaje tipografice de tip Pb—Sn—Sb, uneori cu 1,5% Bi care mărește fluiditatea lor în stare lichidă și durata de serviciu.

4.5. Aliaje ale metalelor din grupele secundare

Aliajele cu titan s-au diversificat odată cu dezvoltarea zborurilor supersonice, a industriei nucleare și chimice, datorită caracteristicilor mecanice superioare, rezistenței la temperaturi înalte, greutăți specifice reduse, stabilității la coroziune și multiplelor posibilități de prelucrare plastică și termică imprimate acestora de titan. În funcție de formele alotropice: α-hexagonal-compactă stabilă pînă la 882°C și β-cubică cu volum centrat, stabilă peste 882°C, se pot forma mai multe grupe de aliaje cu diferite elemente de aliere. Astfel, capacitatea titanului de a reține elementele de aliere în soluția α-suprasaturată este limitată la: 6,5% Mn, 4% Fe, 8% Cr, 7% Co, 8% Ni și 13% Cu.

În prezent, titanul este un component valoros al oțelurilor carbon, al oțelurilor inoxidabile, supradure și al aliajelor neferoase, cum sînt bronzurile de aluminiu, alamele speciale de mare rezistență, aliajele complexe de aluminiu și magneziu etc., în care se introduc cantități de 0,1—0,6% Ti pentru a le dezoxida și ameliora proprietățile mecanice și anticorosive. Prezența a 0,8% Ti în oțelurile speciale le face mai dure, le mărește refractaritatea și rezistența la uzură prin frecare. Aliajele de Ti—W cu 12% Ti, 5,4—8% C și 5,5—11% Co, denumite *widia*, se caracterizează prin mare rezistență, fapt care le conferă utilizare în metaloceramică, la tăierea oțelurilor.

Introdus în compoziția fontelor și oțelurilor, titanul le mărește duritatea și rezistența la uzură. Cele mai utilizate aliaje ale fierului cu titanul sînt *ferotitanul* cu 45% Ti și *ferosilicotitanul*, renumite prin duritate și rezistență mecanică.

Aliaje cu zirconiu. Zirconiul deși are puține aliaje proprii cu utilizare practică, se folosește în cantități mici ca adaos al aliajelor, cărora le ameliorează proprietățile. Astfel, un adaos de numai 0,08 —0,1% Zr mărește rezistența la compresiune și plasticitatea oțelurilor de construcție, iar un adaos de 1—10% Zr mărește rezistența la uzură a oțelurilor de tăiere rapidă cu crom și wolfram. Oțelurile cu 0,35%Zr și **3**% Ni se folosesc la blindaje, deoarece au mare rezistență și se sudează bine. De asemenea, bronzurile

și alamele cu 12,5—35% Zr devin mai dure, mai rezistente mecanic și la coroziune. Aliajele de tipul Fe—Al—Ti—Zr cu 65% Zr sînt rezistente la acțiunea acizilor sulfuric și clorhidric, iar aliajele de aur cu 3% Zr se utilizează la fabricarea contactelor electrice.

Aliajele cu vanadiu. În general, vanadiul formează aliaje binare cu numeroase metale, dintre care cel mai important este *ferovanadiul*. De obicei, vanadiul se utilizează ca adaos (0,10—0,15%) în oțelurile de construcție aliate cu crom, nichel sau mangan, în oțelurile de scule, slab aliate (0,16—0,65%) și în oțelurile de tăiere rapidă (0,5—2,5%). Oțelurile cu conținut de 0,25—0,5% V se folosesc la fabricarea arborilor cotiți ai motoarelor cu ardere internă, arcurilor de supape etc.

Vanadiul este un component important al oțelurilor anticorosive utilizate în industria chimică și al unor aliaje utilizate ca magneți permanenți de tip *vicalloy* (9,5% V, 52% Co, rest Fe) și *remendur* (52% Co, 3,5% V, 0,5% Mn, rest Fe).

Aliaje cu crom. Cromul formează numeroase aliaje binare cu celelalte metale, dintre ele *ferocromul* (cu pînă la 80% Cr, în rest Fe) fiind cel mai important. În prezent, cromul a devenit unul din componenții cei mai importanți ai aliajelor de fier, fără de care nu ar putea exista ramuri întregi ale industriei, cum sînt cele de fabricarea oțelurilor de construcție de înaltă rezistență, a oțelurilor antiacide, inoxidabile, termostabile, refractare, precum și pentru scule, inclusiv a celor de tăiere rapidă. Dintre acestea se remarcă aliajele denumite *stellit*, de tip W—Co—Cr—C cu 15—35% Cr, utilizate la confecționarea sculelor de așchiere, aliajele *nicrom* de tip Ni—Cr, folosite ca sîrme de rezistență pentru dispozitive de încălzire, și a oțelurilor magnetice cu 3,5% Cr. Aliajele de tipul Cr—Ni—Fe—Mn cu 15% Cr se utilizează la confecționarea elementelor de încălzire a cuptoarelor electrice, iar cele de tip Ni—Cr—Mo—Fe aliate cu W și Si, cu proprietăți anticorosive, împotriva acțiunii agresive a acizilor clorhidric și sulfuric. Un adaos de 0,3% Cr în bronzuri și alame le îmbunătățește proprietățile anticorosive și antifricțiune. Aliajele Cu—Cr se utilizează la fabricarea cablurilor pentru troleibuze, telefonie, contacte electrice etc., iar cele de platină cu 3% Cr la fabricarea sitelor catalizatoare utilizate la oxidarea amoniacului. Numeroase aliaje antimagnetice conțin 17,5—26% Cr alături de 4—22% Ni, 2—10% Mn, 1—1,5% Si, 0,08—0,25% C, în rest fier.

Aliaje cu molibden. Cel mai important aliaj binar este *feromolibdenul* (pînă la 90% Mo, în rest Fe). De obicei, molibdenul se folosește ca adaosuri mici în celelalte aliaje metalice. Astfel, adaosuri de numai 0,15—0,8% Mo îmbunătățesc substanțial calitatea oțelurilor de nichel, crom, sau cromnichel, cărora le măresc rezistența mecanică și la coroziune, iar celor de W—Cr le măresc forța coercitivă. Aliajele Fe—Mo cu 14—24% Mo și fără carbon au proprietăți magnetice superioare, iar cele de tip Mo—Ta înlocuiesc platina în laboratoare.

Aliaje cu wolfram. În afară de *ferowolfram* (pînă la 80% W, în rest Fe), cel mai important aliaj binar al wolframului, se cunosc numeroase aliaje cu adaos de wolfram. Printre acestea un loc important îl ocupă oțe-

lurile aliate cu wolfram, cărora le conferă proprietatea de a-şi menţine rezistenţa mecanică şi duritatea la temperaturi relativ înalte. Astfel de oţeluri se folosesc la elaborarea cuţitelor de tăiat metale cu viteze mari, la fabricarea oţelurilor pentru construcţii, a oţelurilor refractare, ori a magneţilor permanenţi. Deosebit de importante sînt aliajele de tip *stellit*, pe bază de carburi de wolfram, cobalt şi crom, materiale metaloceramice extrem de dure, utilizate la fabricarea sculelor aşchietoare, a filierelor şi a capetelor de foraj, cum sînt *aliajele widia*.

Aliaje cu mangan. Manganul formează numeroase aliaje binare cu majoritatea elementelor, cel mai important fiind *feromanganul* (cu 60–90% Mn, în rest Fe). Totodată manganul se utilizează ca adaos de aliere a oţelurilor, fontelor sau a aliajelor neferoase, cărora le măreşte rezistenţa la uzură prin frecare şi adîncimea de călire, contribuind şi la dezoxidarea aliajelor neferoase.

Aliaje de fier. În prezent se cunosc un număr mare de aliaje binare pe care le poate forma fierul cu diferitele elemente, practic neexistînd nici un element care să nu participe într-un fel sau altul la obţinerea aliajelor de fier. Această proprietate a permis elaborarea a numeroase aliaje de fier cu cele mai diferite proprietăţi, din care se menţionează: aliaje magnetice, nemagnetice, antiacide, refractare, oţeluri de tăiere rapidă şi inoxidabile, aliaje de turnare şi de prelucrare sub presiune. Dintre ele, cele mai importante şi numeroase sînt aliajele de tip fier-carbon (fontele şi oţelurile).

Fontele sînt aliaje de fier cu conţinut de peste 1,7% carbon (fig. 4.7) şi de alte elemente ca: siliciu, mangan, sulf şi fosfor. Proprietatea caracteristică a lor este lipsa de plasticitate. Fiind casante, nu se pot prelucra prin forjare şi laminare. După modul de întrebuinţare se pot clasifica în:

— *fonte cenuşii* (de turnătorie) cu 1,7–4,3% C sub formă de grafit, 1,24–4% Si, 0,5–1,3% Mn, ~0,6% S şi 0,2–0,6% P;

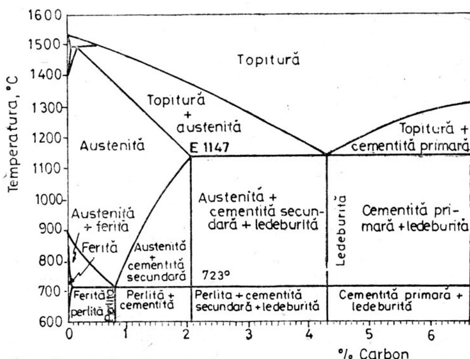


Fig. 4.7. Diagrama de echilibru a sistemului Fe-C.

— *fonte albe* (de afinare) cu 1,7—4,3% C sub formă de cementită (Fe_3C), peste 4% Mn, 0,9—1,6% Si şi 0,08% S. Se utilizează la confecţionarea de piese sau ca materie primă pentru obţinerea oţelurilor ;

— *fonte speciale* (aliate), feroaliaje cu mult siliciu, mangan etc., utilizate ca dezoxidanţi la elaborarea oţelurilor.

Oţelurile sînt aliaje fier—carbon cu 0,1—1,7% C, 0,3% Si, 0,6% Mn, 0,05% P şi 0,05% S, rezultate prin afinarea fontelor albe. Oţelurile cu mai puţin de 0,5% C se numesc *fier forjabil*. Ele sînt ductile şi moi, se lucrează cu ciocanul şi se sudează bine. Oţelurile bogate în carbon, cu cca 1,4% C, sînt deosebit de dure şi se utilizează la fabricarea sculelor speciale pentru tăierea metalelor. Oţelurile care mai conţin şi alte metale (Ti, V, Cr, Mo, W, Co, Ni) se numesc *oţeluri aliate* şi se utilizează în scopuri speciale.

Fierul prezintă interes şi ca adaos de aliere la fabricarea aliajelor neferoase. Alamele speciale de turnătorie aliate cu 3,5% Fe devin mai rezistente şi mai plastice, iar bronzurile de aluminiu le împiedică recoacerea spontană şi le îmbunătăţesc proprietăţile mecanice. De asemenea, fierul este componenta a numeroase grupe de aliaje magnetice cum sînt : oţelurile cu Cr, W şi Co, aliajele *vicalloy* (V—Co—Fe), aliajele *cunife* (Cu—Ni—Fe), *permalloy* (Ni—Mo—Mn—Fe), *supermalloy* (Ni—Fe—Mo) folosite la fabricare magneţilor permanenţi, solicitaţi de industria electronică şi electrotehnică.

Aliaje de cobalt. Cobaltul formează numeroase aliaje binare cu diferite metale şi nemetale. Aliajele sale cu cromul şi wolframul, denumite *stellit*, se folosesc la fabricarea sculelor aşchietoare (cuţite de strung cu viteză mare de tăiere). Pe bază de cobalt s-au realizat aliaje refractare şi aliaje antiacide. Aliajele de cobalt denumite *kantal*, cu conţinut de crom, fier şi aluminiu se folosesc la fabricarea rezistenţelor electrice. Cobaltul mai intră în compoziţia aliajelor magnetice de tip *alnico*, *cunico*, *remalloy* şi altele.

Aliaje de nichel. La nichel se cunosc peste 3000 de aliaje cu diferite elemente, avînd proprietăţi speciale cum sînt cele : electrice, magnetice, refractare, anticorosive etc.

Aliajele de tipul Ni—Mn cu 2,3—5,4% Mn se remarcă prin refractaritate înaltă, rezistenţă la oxidare, temperatură înaltă de vaporizare şi putere de emisie de electroni în tuburi catodice, fapt pentru care se utilizează la fabricarea electrozilor pentru bujii, a sîrmelor pentru termocupluri, electrozi în tuburile catodice etc.

Aliajele de nichel-cupru cu pînă la 45% Ni, cum este aliajul denumit *constantan*, se folosesc la confecţionarea rezistenţelor electrice.

Aliajele pe bază de Ni-Fe cum sînt cele de tip *permalloy* cu pînă la 22% Fe, *supermalloy* cu 20,8% Fe, *alni* (Al—Ni—Fe), *alnico* (Al—Ni—Co), *cunife* (Cu—Ni—Fe) se folosesc la confecţionarea materialelor magnetice cu largi implicaţii în industria electronică şi electrotehnică.

Dintre aliajele anticorosive rezistente la agenţi chimici, se remarcă aliajele de tip *monel* pe bază de Ni—Cu cu conţinut de Fe, Si, Mn şi aliajele de tip *hastelloy* (Ni—Fe—Mo sau Ni—Cu—Si—Mn).

Aliaje de cupru. Cuprul formează numeroase aliaje binare cu diferite elemente, dintre care cele mai importante sînt alamele şi bronzurile.

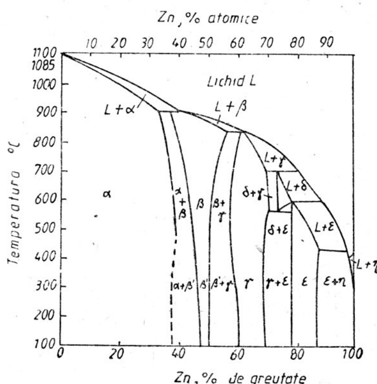


Fig. 4.8. Diagrama de echilibru a sistemului Cu-Zn.

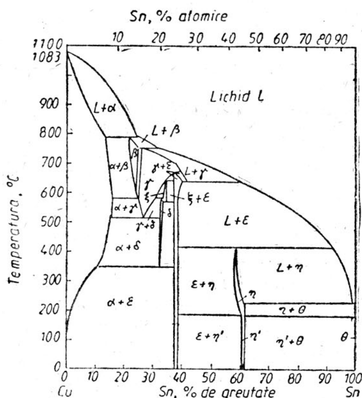


Fig. 4.9. Diagrama de echilibru a sistemului Cu-Sn.

Alamele sînt aliaje pe bază de Cu-Zn, cu caracteristici mecanice și tehnologice suficient de înalte și mare stabilitate la coroziune. Ele se clasifică în alame cu o fază și cu două faze (fig. 4.8). Alamele cu o fază (aliaje α) sînt formate dintr-o soluție unică, sînt plastice, ușor de prelucrat și deformat la rece și la cald, mai dure și mai rezistente decît cuprul. Alamele cu două faze ($\alpha+\beta$) sînt mai dure și mai rezistente decît primele, cu plasticitate scăzută și se prelucrează la cald.

Prin adaosuri de Al, Si, Mn, Ni, Pb, Sn, Fe și alte elemente, se obțin alame speciale (înalt aliate), cu proprietăți mecanice superioare (alame de mare rezistență).

Bronzurile sînt aliaje ale cuprului cu diferite metale: Sn, Be, Al, Pb, Zr, Cr, Mn, Ag, Cd. Cele mai răspîndite sînt *bronzurile cu staniu* (Cu—Sn), cu bune proprietăți mecanice, de antifricțiune, tehnologice, cu fluiditate mare, fără tendința de a dizolva gaze. Diagrama de echilibru a sistemului Cu—Sn este prezentată în figura 4.9. Aceste aliaje sînt puțin sensibile la supraîncălzire, se sudează și se lipesc ușor, sînt diamagnetice și rezistente la ger și nu generează scîntei prin lovire. De asemenea, se remarcă prin rezistență la coroziune în mediu ambiant. Se utilizează la confecționarea pieselor prin matrițare (monede, medalii etc.), sau prin turnare (obiecte de artă, piese mașini, lagăre etc.). Adaosul de fosfor pînă la 5% le îmbunătățește proprietățile mecanice de turnare, tăiere și prelucrare.

Cuprul mai formează aliaje cu nichelul, care pot fi de construcție sau electrotehnice. Aliajele de construcție, cunoscute sub denumirea de *melchior*

(Ni—Cu cu Fe și Mn) și *alpaca* (Cu—Ni—Zn), sînt foarte rezistente lacorozi-une. Dintre aliajeleele ctrotehnice se remarcă *constantanul* (40%Ni—60%Cu) și *nichelina* (Cu—Ni—Zn), utilizate ca rezistențe electrice.

Aliaje de argint și aur. Argintul formează aliaje tip soluții solide cu aurul și paladiul, aliaje cu eutectic cu bismut, plumb, rodiu, cupru, taliu și aliaje tip combinații intermetalice cu celelalte elemente (Li, Be, Mg, Zn, Cd, Sn, Sb, Zr etc.). Aliajele de tip Ag—Sn—Mn se utilizează ca rezistențe electrice, cele de tip Ag—Mn—Al, denumite *silimanal*, la confecționarea de magneți permanenți, iar aliajele de tip Ag—Sn—Pb, Ag—Cd—Sn, Ag—Sn—Cu—Zn se folosesc în tehnica dentară.

Aurul formează aliaje binare de tip soluții solide cu argintul, cuprul, nichelul, paladiul și platina. Cu celelalte metale (Na, K, Al, In, Sn, Pb, Bi, Zn, Cd), aurul formează compuși intermediari.

Aliajele de Au—Ag se folosesc la confecționarea contactelor electrice și în telefonie, iar cele de tip Au—Pt—Ag—Cu în tehnica dentară. Aurul are o largă utilizare în tehnica bijuteriilor, prin aliere cu Cu și Ag. De exemplu aurul de 14 carate conține: 58% Au, 14—28% Cu, 4—28% Ag, iar aurul de 18 carate: 75% Au, 10—20% Ag, 5—15%Cu. Aliajul Au—Pd cu 10—20%Pd se numește *rotanium*.

Aliaje de zinc. Cu toate că zincul poate forma numeroase aliaje binare cu diferitele elemente, cele mai importante sînt *alamele* (Cu—Zn) și aliajele de tip Cu—Zn—Ni (v. aliajele de nichel). După modul de utilizare, aliajele de zinc se clasifică în:

— *aliaje de lagăre*, cele mai cunoscute aparținînd sistemului Zn—Al—Cu, uneori cu Pb și Sb;

— *aliaje pentru lipit*, avînd compoziția: 55% Sn, 25% Zn, 20% Cd, sau 63% Sn, 33% Zn, 1% Al;

— *aliaje pentru turnare sub presiune*, care sînt de tipul Zn—Sn—Cu sau Zn—Al—Cu. Pentru confecționarea monedelor se folosesc aliaje dure și rezistente la coroziune cu 1,2% Pb, 0,1% Cd, 0,1% Al, 0,01% Mg în rest Zn.

4.6. Amalgame

Un caz particular de aliaje sînt cele cu mercurul, denumite *amalgame*. Ele pot fi constituite din soluții lichide, soluții solide, compuși intermetalici sau amestecuri eterogene de compuși intermetalici în soluții de mercur. Amalgamele se produc prin simplul contact al metalelor cu mercurul la rece (metale alcaline, alcalino-pămîntoase, aur, argint, platină etc.) sau la anumite temperaturi (aluminiu, paladiu). Formarea lor are loc cu degajare de căldură, mai ales a celor cu metalele alcaline. În numeroase cazuri, în cadrul unui sistem M—Hg rezultă o suită de compuși intermetalici.

De exemplu, în cazul amalgamului de sodiu (fig. 4.10) au fost identificați compușii: $NaHg_6$, $NaHg_4$, $NaHg$, Na_3Hg_2, Na_5Hg_2, Na_3Hg. Amalgamele cu conținut mic de metal străin sînt lichide, iar cele cu conținut mare sînt solide, uneori cristalizate.

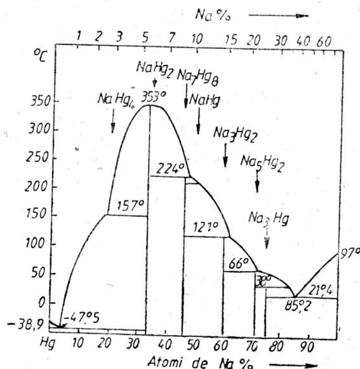


Fig. 4.10. Diagrama de echilibru a sistemului Hg-Na.

Prin încălzire, amalgamele se descompun în elemente, iar cele ale metalelor alcaline sau cu aluminiul sînt uşor alterabile în aer sau în apă. Depuse pe suprafaţa metalelor rezistente faţă de agenţii chimici, acestea devin active. De exemplu, aluminiul care nu reacţionează la rece cu apa, prin amalgamare o descompune cu degajare de oxigen. Explicaţia rezidă în faptul că amalgamele îndepărtează pelicula protectoare şi aderentă de oxid. Metalele alcaline, prin amalgamare, devin reducători blînzi în mediu alcalin, iar amalgamele de plutoniu sînt piroforice.

5. Proprietăţi magnetice ale metalelor şi compuşilor lor

5.1. Noţiuni generale

Pînă în prezent, în natură nu s-a observat nici un fel de exces de sarcini magnetice izolate, de exemplu un pol nord sau sud. În realitate, magnetismul îşi are originea în curenţii electrici capabili să provoace cîmpuri magnetice prin intermediul cărora se efectuează interacţiunea magnetică. De aceea, la scară macroscopică magnetismul trebuie înţeles ca o formă specifică de interacţiune între curenţi electrici, între curenţi electrici şi magneţi sau numai între magneţi. El este o proprietate generală a materiei şi practic orice substanţă prezintă proprietăţi magnetice, într-o măsură mai mare sau mai mică, datorită mişcării continue a electronilor şi nucleelor purtătoare de sarcini electrice, putînd fi clasificate în magnetism electronic şi magnetism nuclear.

Magnetismul electronic este generat de mişcarea orbitală a electronilor din atomi şi molecule, fiind caracterizat de momentul magnetic total (μ_j), dat de suma vectorială a momentelor orbitale (μ_l) şi de spin (μ_s) a electronilor necuplaţi:

$$\mu_j = \mu_l + \mu_s$$

valoarea lui fiind cu cîteva ordine de mărime mai mare decît a magnetismului nuclear.

Magnetismul nuclear este caracteristic substanţelor conţinînd nuclee atomice care au un număr impar de protoni cu momente magnetice diferite de zero şi datorat mişcării de spin nuclear care poate lua valori de 1/2 şi multipli întregi ai acestei valori (3/2 ; 2 ; 5/2 etc.).

Privit sub acest aspect, magnetismul atomilor şi moleculelor apare ca rezultat al însumării, după anumite reguli, a momentelor magnetice de spin şi orbital al electronilor şi al nucleelor atomice.

Principalele noţiuni, mărimi şi unităţi care se utilizează la studiul proprietăţilor magnetice, pot fi clasificate în:

— *cîmp magnetic* (H), formă a materiei distinctă de substanţă, caracterizată în fiecare punct prin forţele şi momentele pe care le exercită asupra

unor corpuri magnetizate. Intensitatea lui se exprimă în *oersted* (Os) în sistemul CGS sau în amper pe metru (A/m) în SI;

— *inducție magnetică* (B), mărime vectorială care caracterizează cîmpul magnetic într-un anumit mediu, respectiv fluxul magnetic pe unitatea de suprafață. Este egală cu produsul dintre permeabilitatea (μ) a mediului și intensitatea cîmpului magnetic (H):

$$B = \mu H$$

Se exprimă în *gauss* (Gs) în sistemul CGS sau în *Tesla* (T) în SI;

— *inducție remanentă* (B_r), inducția care rămîne după magnetizarea la saturație;

— *magnetizație* (M), mărimea vectorială care se referă la starea de magnetizare a corpurilor, respectiv la momentul magnetic pe unitatea de volum. Se exprimă în amperi pe metru (A/m) în SI;

— *cîmp coercitiv* (H_c), intensitatea cîmpului magnetic care anulează inducția magnetică (magnetizarea). Se exprimă în aceleași unități ca și cîmpul magnetic;

— *permeabilitate magnetică absolută* (μ), mărimea care caracterizează proprietățile unui mediu. Este dată de raportul dintre inducția magnetică (B) și intensitatea cîmpului magnetic (H):

$$\mu = B/H$$

Unitatea de măsură în SI este *henry* pe metru (H/m);

— *susceptibilitatea magnetică* (χ), raportul dintre mărimea magnetizației (M) a unui mediu și intensitatea cîmpului magnetic (H):

$$\chi = M/H$$

Se exprimă în SI tot în henry pe metru (H/m). În tabelul 5.1 se dau susceptibilitățile magnetice ale elementelor;

— *momentul magnetic orbital al electronului* (μ) este rzultatul mișcării electronului pe una din orbitele staționare posibile, iar valoarea sa minimă este dată de *magnetonul Bohr-Procopiu* (μ_B);

$$\mu_B = eh/4\pi m_e$$

unde: e și m_e sînt sarcina respectiv masa electronului, iar h—constanta lui Planck.

Magnetismul corpurilor macroscopice poate fi clasificat în două forme de bază: *diamagnetismul* și *paramagnetismul*. La temperaturi critice(*punctul Curie* sau *punctul Neél*), la unele substanțe paramagnetice, apar forme de magnetism ordonat cum sînt: *feromagnetismul, antiferomagnetismul, ferimagnetismul* și *metamagnetismul*.

5.2. Forme de magnetism ale substanțelor macroscopice

Diamagnetismul. Substanțele diamagnetice au proprietatea de a prezenta o magnetizare de sens contrar, cînd asupra lor acționează un cîmp magnetic exterior, neomogen. Plasate într-un astfel de cîmp, ele se magne-

SUSCEPTIBILITATEA MAGNETICĂ

$\chi\cdot10^{-6}$ c.g.s. la 18°C

H -1,97																	He -19
Li 0,50	Be -1,0											B -0,69	C -0,49	N -0,34	O	F	Ne -72
Na 0,51	Mg 0,55											Al	Si -0,13	P -0,90	S -0,49	Cl -0,57	Ar -19,4
K 0,53	Ca 1,1	Sc	Ti 1,25	V 4,5	Cr 3,7	Mn 9,66	Fe -0,66	Co 1,1	Ni	Cu -0,08	Zn -0,15	Ga -0,24	Ge -0,30	As -0,31	Se -0,32	Br -0,40	Kr -28
Rb 0,20	Sr -0,2	Y	Zr -0,45	Nb 2,34	Mo 0,93	Tc 2,5	Ru 0,50	Rh 1,1	Pd 5,4	Ag -0,20	Cd -0,18	In -0,11	Sn 0,026	Sb -0,81	Te -0,46	I -0,32	Xe -43
Cs 0,22	Ba 0,9	La	Hf -0,11	Ta 0,84	W 0,25	Re 0,33	Os 0,05	Ir 1,04	Pt 1,10	Au -0,15	Hg -0,19	Tl -0,24	Pb -0,12	Bi -1,35	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

tizează negativ, dispersează liniile de forţă şi sînt uşor respinse (fig. 5.1). Permeabilitatea substanţelor diamagnetice este practic independentă de temperatură şi puţin mai mică decît unitatea, iar susceptibilitatea magnetică este negativă şi mai mică decît zero ($\sim 10^{-6}$).

Mecanismul efectului diamagnetic poate fi explicat în felul următor: în cazul atomilor şi ionilor în care mişcarea orbitală a electronilor din învelişuri se efectuează în aşa fel încît momentele magnetice rezultate se anulează reciproc, introduşi într-un cîmp magnetic exterior, sub acţiunea forţei Lorentz, electronii atomilor se rotesc în jurul direcţiei intensităţii cîmpului (precesie Larmor). Curentul electric asociat acestei rotaţii produce un cîmp de sens contrar inducţiei magnetice.

Diamagnetismul este o proprietate generală a materiei şi un fenomen universal mascat de alţi factori. El este caracteristic substanţelor care posedă în structura lor numai electroni cuplaţi cu spini antiparaleli, cum sînt

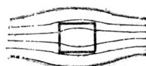


Fig. 5.1. Dispersarea liniilor de forţă ale unui cîmp magnetic de către o substanţă diamagnetică.

gazele rare, azotul, apa, clorura de sodiu, majoritatea dielectricilor lichizi şi solizi și unele metale (Be, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg). Substanțele supraconductoare se comportă ca materiale diamagnetice ideale, deoarece permeabilitatea şi inducţia lor sînt nule.

Paramagnetismul. Este proprietatea unor substanțe formate din ioni, atomi sau molecule cu momente elementare permanente, de a prezenta o magnetizare proporţională și de acelaşi sens cu intensitatea cîmpului magnetic care i se aplică. Plasate într-un cîmp magnetic, astfel de substanțe se polarizează pozitiv de circa un milion de ori mai puţin decît cele feromagnetice, concentrînd liniile de forță ale cîmpului magnetic (fig. 5.2). Permeabilitatea este supraunitară, dar apropiată de unitate, iar susceptibilitatea magnetică variază invers cu temperatura absolută. Originea momentelor elementare permanente poate fi orbitală (momente magnetice asociate mişcării orbitale a electronilor), de spin (momentele proprii de spin ale electronilor), sau mixtă (orbitală și de spin). Substanțele de acest gen, cu moment magnetic permanent, în care spinii electronilor şi orbitelor dau un curent diferit de rezo, plasate într-un cîmp magnetic, tind să-și alinieze momentele elementare (individuale ale atomilor) paralel şi în sensul cîmpului magnetic. Paramagnetismul este caracteristic atomilor, ionilor şi moleculelor care posedă în structura lor un număr impar de electroni, deoarece spinul total al sistemului nu poate fi nul.



Fig .5.2. Concentrarea liniilor de forță ale unui cîmp magnetic de către o substanță paramagnetică.

Printre aceștia se numără atomii liberi de metale alcaline, aluminiu, atomii și ionii liberi care posedă o pătură electronică parțial ocupată cum sînt cei ai elementelor tranziţionale *d*, ai lantanoidelor și actinoidelor. Metalele, în special alcalinele și alcalino-pămîntoasele, prezintă o formă de paramagnetism dat de momentele de spin ale electronilor de conducție, independent de temperatură. Printre substanțele gazoase se numără oxigenul, ozonul, dioxidul de azot, iar printre cele licihde, acidul azotic. Multe substanțe paramagnetice posedă o temperatură critică (punctul Curie sau punctul Néel), sub care prezintă forme de magnetizare ordonată cum sînt: feromagnetismul, antiferomagnetismul, ferimagnetismul și metamagnetismul. Deasupra acestei temperaturi, ordinea magnetică dispare și apar forme de magnetism dezordonat, paramagnetismul. Forme de magnetism ordonate:

Feromagnetismul este un caz particular de paramagnetism, întîlnit la substanţele cu permeabilitate magnetică foarte mare, de a prezenta, la temperaturi inferioare celei caracteristice *(punct Curie)*, o magnetizaţie permanentă, chiar în absența cîmpului magnetic, și fenomenul de histerezis magnetic. Plasate într-un cîmp magnetic intens, substanţele feromagnetice sînt atrase puternic și dobîndesc o magnetizare permanentă, pozitivă, intensă și de același sens cu cîmpul (fig. 5.3). Fenomenul se datorește ordonării paralele a momentelor magnetice elementare ale unei părți din electronii atomilor din care sînt formate cristalele corpurilor feromagnetice (fig. 5.4). Această orientare a dipolilor magnetici elementari conduce la formarea în corpurile feromagnetice, a unor domenii magnetizate spontan *(teoria*

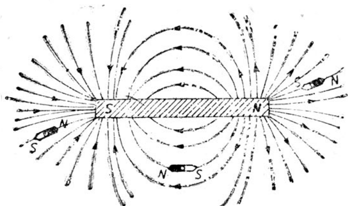
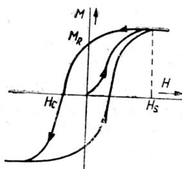


Fig. 5.3. Strîngerea liniilor de forță la capetele unei bare feromagnetice plasată într-un cîmp magnetic uniform.



Fig. 5.4. Ordonarea paralelă a momentelor magnetice ale electronilor atomici din structura unor cristale feromagnetice.

Fig. 5.5. Curba histerezis de variație magnetizației (M), în funcție de intensitatea cîmpului magnetic (H), în cazu fierului moale: M_s — cîmp de saturație; H_c — cîmp coercitiv; M_R — intensitate de magnetizație remanentă.



lui P. Weiss). După cum s-a amintit, procesul de magnetizare al substanțelor feromagnetice are caracter ireversibil (fenomen de histerezis magnetic) Astfel, dacă se urmărește variația magnetizației (M) în funcție de intensitatea cîmpului magnetic exterior (H), se obține o curbă caracteristică de creșterei Micșorînd încet intensitatea cîmpului magnetic, valoarea inducției magnet ce nu descrește pe drumul de creștere, ci după o altă curbă (curba punctată), așa cum se arată în figura 5.5. Susceptibilitatea feromagnetică este pozitivă și variază cu cîmpul magnetic, trecînd printr-un maxim. Printre materialele care manifestă proprietăți feromagnetice se numără unele metale (Fe, Co, Ni, Gd, Dy) și aliaje ale acestora (Permalloy, Cunife, Cunico, Remalloy, Alni, Alnico), oxizi dubli de tipul spinelilor $MO \cdot Fe_2O_3$, unde M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, sau de tip $M_3Fe_5O_{12}$, unde M = Y, Gd, compuși intermetalici de mangan (MnAs, MnBi, Mn_4N, MnSb, MnB, Mn_2Gd), de crom (CrTe) și altele (CrO_2, $CrBr_3$, Cu_2Mn, Cu_2MnAl). În tabelul 5.2 se dau temperaturile critice ale unor cristale feromagntice.

Antiferomagnetismul este un caz particular de paramagnetism, caracterizat prin faptul că atomii unor substanțe la o anumită temperatură critică *(punct Néel)* prezintă momente magnetice orientate în mod spontan, antiparalel, în absența unui cîmp magnetic exterior (fig. 5.6). Deasupra punctului Néel, ele devin paramagnetice. Susceptibilitatea magnetică de ordinul 10^{-3} crește după temperatura critică și apoi scade brusc.

Fig. 5.6. Ordonarea antiparalelă a momentelor magnetice ale electronilor atomici din structura unor cristale antiferomagnetice.



Tabelul 5.2

Exemple de substanțe fero-, antifero- și ferimagnetice.

Substanțe feromagnetice	Temperatura Curie, K	Substanțe antiferomagnetice	Temperatura Néel, K
Fe	1043	Cr	308
Co	1400	CrSb	723
Ni	631	Cr_2O_3	307
Gd	292	Mn	100
Dy	85	MnO	116
Cu_2MnAl	710	MnS	160
CrO_2	392	MnTe	307
$CrBr_3$	37	MnF_2	67
CrTe	339	FeF_2	79
MnAs	318	$FeCl_2$	24
MnBi	630	FeO	198
Mn_4N	743	$CoCl_2$	25
MnSb	587	CoO	291
MnB	578	$NiCl_2$	50
UH_3	180	NiO	525
Substanțe ferimagnetice	**Temperatura Curie, K**	**Substanțe ferimagnetice**	**Temperatura Curie, K**
$MgO.Fe_2O_3$	713	$NiO.Fe_2O_3$	850
$MnO.Fe_2O_3$	573	$CuO.Fe_2O_3$	728
$FeO.Fe_2O_3$	858	$Gd_3Fe_5O_{12}$	564
$CoO.Fe_2O_3$	793	$Y_3Fe_5O_{12}$	560

Printre compușii antiferomagnetici se numără manganul și unii compuși ai săi (MnO, MnS, MnF_2, MnTe), cromul și unii compuși ai săi (CrSb, Cr_2O_3), unii compuși de fier (FeF_2, $FeCl_2$, FeO, $FeCO_3$), unii compuși de cobalt (CoO, $CoCl_2$) și de nichel (NiO, $NiCl_2$). În tabelul 5.2 se dau punctele critice ale unor cristale antiferomagnetice.

Ferimagnetismul este un alt caz particular de paramagnetism întîlnit la ferite (oxizi dubli pe bază de Fe_2O_3), caracterizat prin aceea că o parte din momentele magnetice ale atomilor din rețea se orientează paralel într-un sens, iar cealaltă parte tot paralel în sens opus, dar de valori diferite. Apare astfel un magnetism rezultat prin diferența magnetizării celor două grupe orientate antiparalel, care poate fi privit ca un antiferomagnetism necompensat (fig. 5.7). Feritele prezintă o temperatură critică *(punct Curie)* deasupra căreia sînt paramagnetice și sub care sînt feromagnetice. Datorită rezistenței electrice mari, a conductibilității electrice reduse și a calităților magnetice, feritele își găsesc numeroase aplicații în automatică, electronică și telecomunicații.

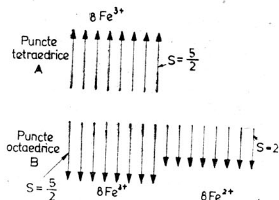


Fig. 5.7. Schema ordonării spinilor în magnetită ($FeO \cdot Fe_2O_3$), din care rezultă că momentele ionilor de fier (III) se anihilează reciproc, lăsînd numai momentele ionilor de fier (II).

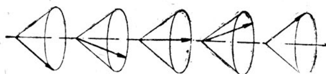


Fig. 5.8. Ordonarea elicoidală a momentelor magnetice elementare în jurul unui ax de simetrie al rețelei cristaline.

Metamagnetismul este o formă specifică de magnetism care se manifestă într-un domeniu de temperatură limitat, caracterizat prin aceea că, la unele substanțe, momentele magnetice elementare care pot fi considerate paralele prezintă un tip de ordonare cu caracter elicoidal, în jurul

unui ax de simetrie al rețelei cristaline, în care direcția lor se modifică cu un anumit unghi, de la un plan atomic la următorul (fig. 5.8). Crescînd temperatura peste punctul critic, substanța devine paramagnetică, iar la temperaturi mai scăzute, feromagnetică. Metamagnetismul se întîlnește la unele săruri de fier și mangan, la unele aliaje cu mangan (MnAs, $MnAu_2$) și la unele lantanoide (Dy, Er, Ho etc.).

5.3. Utilizarea proprietăților magnetice la studiul structurii atomilor și moleculelor

Pe baza studiilor magnetochimice se pot obține informații cu privire la numărul de electroni necuplați, starea de oxidare și configurația electronică a atomilor și ionilor, iar în cazul compușilor coordinativi și despre natura legăturii metal-ligand și tăria cîmpului de liganzi. Pentru determinarea susceptibilității magnetice și apoi a momentului magnetic al electronilor, se folosesc procedee care pot fi clasificate în două grupe: *procedee bazate pe metoda Faraday*, care măsoară direct forța exercitată de un cîmp magnetic neomogen asupra unui mic volum de substanță (aproape punctiform) suspendat, cu ajutorul unui fir de trosiune, în cîmpul magnetic cu gradient constant; *procedee bazate pe metoda Gouy*, care măsoară forța integrată de-a lungul unui gradient mare de cîmp, utilizînd un volum mare de substanță de formă cilindrică, avînd plasat un capăt în partea centrală omogenă a cîmpului magnetic, iar celălalt capăt în afara cîmpului magnetic (fig. 5.9). Utilizînd relația care dă valoarea momentului magnetic global (μ_{S+L}) al unui ion, cînd momentul unghiular orbital total (L) nu este cuplat cu momentul unghiular de spin total (S):

$$\mu_{S+L} = [4S(S + 1) + L(L + 1)]^{1/2}$$

se calculează valoarea momentului magnetic de „spin pur”, atunci cînd $L = 0$, nici un fel de orbital nefiind degenerat:

$$\mu = [4S\,(S + 1)]^{1/2}$$

Deoarece $S = n/2$, unde n se referă la numărul electronilor necuplați, se poate scrie:

$$\mu = [n(n + 2)]^{1/2}$$

Această ecuație permite calcularea momentelor magnetice și stabilirea electronilor necuplați (tabelul 5.3) din structura unor atomi, ioni sau molecule (tabelul 5.4), pe baza cărora se pot stabili tipul de hibridizare și configurația electronică. Un bun exemplu îl constituie studiul unor ioni de fier (II) și (III) simpli și complecși (fig. 5.10).

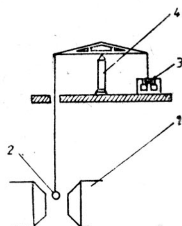


Fig. 5.9. Balanță magnetică Faraday verticală: 1 — electromagnet; 2 — probă; 3 — bobină de compensare; 4 — microbalanță.

— Spre deosebire de ionul de $[Fe(CN)_6]^{4-}$, care nu posedă electroni celibatari, prezentînd diamagnetism și o hibridizare d^2sp^3, ionul $[Fe(CN)_6]^{3-}$

Tabelul 5.3

Valorile momentelor magnetice ale substanţelor în funcţie de numărul electronilor necuplaţi

Numărul electronilor necuplaţi	Momentul unghiular de spin total, S	Momentul magnetic de spin ai electronilor, μ
1	1/2	1,73
2	1	2,83
3	1 1/2	3,81
4	2	4,93
5	2 1/2	5,92

Tabelul 5.4

Momentele magnetice ale unor ioni de metale trenziţionale 3*d*.

Elementul	Configuraţia învelişului electronic exterior	Ionul	Numărul electronilor necuplaţi	Momentul de spin, μ	
				Calculat	Determinat
Ti	$3d^2 4s^2$	Ti^{3+}	1	1,73	1,73
V	$3d^3 4s^2$	V^{3+}	2	2,83	2,75–2,85
		V^{2+}	3	3,88	3,80–3,90
Cr	$3d^5 4s^1$	Cr^{3+}	3	3,88	3,70–3,90
		Cr^{2+}	4	4,90	4,75–4,90
Mn	$3d^5 4s^2$	Mn^{3+}	4	4,90	4,90–5,00
		Mn^{2+}	5	5,92	5,65–6,10
Fe	$3d^6 4s^2$	Fe^{3+}	5	5,92	5,70–6,00
		Fe^{2+}	4	4,90	5,10–5,70
Co	$3d^7 4s^2$	Co^{3+}	4	4,90	5,10–5,70
		Co^{2+}	3	3,88	4,30–5,70
Ni	$3d^8 4s^2$	Ni^{2+}	2	2,83	2,80–3,50
Cu	$3d^{10} 4s^1$	Cu^{2+}	1	1,73	1,20–2,20

este paramagnetic, deşi s-a realizat tot prin hibridizare d^2sp^3, iar valoarea momentului magnetic corespunde la un electron necuplat;

— În cazul ionului complex $[FeF_6]^{3-}$, care prezintă un moment magnetic corespunzător existenţei a 5 electroni necuplaţi în structura sa, obligă să se admită tot o hibridizare octaedrică, dar de tip sp^3d^2.

În prezent, pentru determinarea numărului de electroni necuplaţi dintr-o substanţă paramagnetică, se foloseşte o metodă modernă, a cărei sensibilitate ajunge pînă la 10^{-12} mol/l. Descoperită de Zavoisky, în 1946, ea poartă numele de *rezonanţă electronică de spin* (RES) sau *rezonanţă paramagnetică electronică* (RPE).

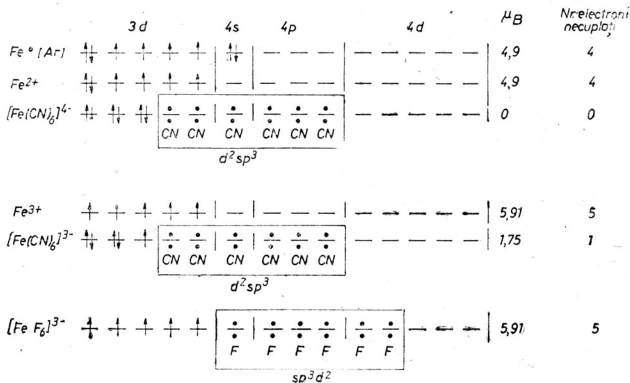


Fig. 5.10. Configuraţia electronică şi tipul de magnetism al unor ioni de fier (II) şi (III).

Conform acestei metode, dacă asupra unor nuclee atomice sau ioni posedînd electroni necuplaţi, deci cu un moment magnetic (μ) diferit de zero, plasaţi într-un cîmp magnetic constant (H), se aplică perpendicular un cîmp de înaltă frecvenţă (ν), prin absorbţie rezonantă de energie, acestea pot să oscileze atunci cînd frecvenţa perturbaţiilor este apropiată sau coincide cu una din frecvenţele proprii. Drept rezultat, la rezonanţă, amplitudinea oscilaţiilor creşte foarte mult, prezentînd un maxim caracteristic. Condiţia de rezonanţă, respectiv energia cheltuită prentru promovarea unui electron din starea de joasă energie (E_1) într-o stare de energie înaltă (E_2), corespunzătoare inversării spinului, este dată de relaţia:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = gH\mu_0 = h\nu$$

în care g este factorul giromagnetic de scindare spectroscopică. Instalaţiile de acest gen (fig. 5.11) utilizate în practică operează în regiunea 9000—36000 MHz (~3300—13000 gauss). Spectrele obţinute sînt simple, alcătuite dintr-o singură linie sau prezintă structură superfină. Mărimea absorbţiei,

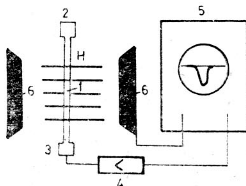


Fig. 5.11. Schema de principiu a spectrometrului RES:
1 — tub cu proba de analizat; 2 — emiţător de microunde; 3 — receptor; 4 — amplificator; 5 — oscilograf; 6 — cîmp magnetic.

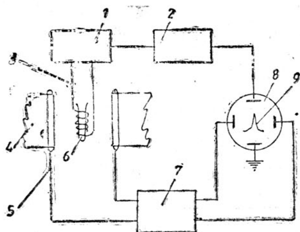


Fig. 5.12. Schema de principiu a spectrografului RMN:

1 — generator de înaltă frecvenţă; *2* — amplificator de detector; *3* — bobină de înaltă frecvenţă; *4* — electromagnet; *5* — bobină de modulare a cîmpului magnetic; *6* — proba de analizat; *7* — generator de modulare a cîmpului; *8* — oscilograf; *9* — semnal RMN.

respectiv înălţimea liniei dintr-un spectru RPE, este o măsură a numărului de electroni necuplaţi în probă.

În cazul substanţelor ce conţin nuclee atomice care au în structura lor un număr impar de protoni, deci cu momente magnetice diferite de zero, substanţe care manifestă proprietăţi magnetice datorită mişcării de spin nuclear, care poate lua valori de 1/2 şi multipli întregi ai acestei valori (3/2; 2; 5/2; etc), se utilizează *rezonanţa magnetică nucleară* (RMN), asemănătoare cu rezonanţa electronică de spin, la care condiţia de rezonanţă nucleară este, de asemenea, analoagă:

$$\Delta E = g_n \mu_n H = h\nu$$

unde g_n este factorul giromagnetic nuclear, μ_n — momentul magnetic de spin nuclear, iar ΔE — energia cheltuită pentru inversarea spinului nuclear. Instalaţiile utilizate (fig. 5.12) şi tehnica măsurătorilor sînt analoage cu cele descrise la metoda RES. Metoda se utilizează cu succes la studiul unor substanţe conţinînd protoni (^{1}H) cînd se numeşte *rezonanţă magnetică protonică* (RMP), cu carbon (^{13}C), fosfor (^{31}P), bor (^{11}B) şi altele.

Spectrometria protonică ^{1}H—RMP furnizează informaţii structurale importante în cazul complecşilor cu liganzi organici, cum sînt complecşii cu β-dicetone, α-dioxime, fosfinocomplecşii etc. Spectrometria ^{13}C—RMN a fost aplicată la studiul complecşilor bis (dioximino) cobalt (III), a fosfinocomplecşilor de metale tranziţionale etc.

6. Structura substanţelor cristaline

Corpul solid omogen cu forme mai mult sau mai puţin perfecte, închizînd între ele unghiuri cu o simetrie bine definită, se numeşte *cristal*.

Prin *simetrie* se înţelege repetarea regulată în spaţiu, după anumite legi, a unor elemente ce constituie sau delimitează substanţa cristalină (feţe, muchii, colţuri). Conform legilor simetriei, cristalele unei specii minerale, oricît de variate ar fi ca formă exterioară, prezintă întotdeauna aceeaşi simetrie, adică aceeaşi aşezare a feţelor, muchiilor şi colţurilor. Dintre legile cristalografiei morfologice reţinem:

— *legea Euler-Descartes,* conform căreia prin intersecţia a două feţe plane ale unui poliedru rezultă o muchie, iar din intersecţia a trei sau mai multe feţe plane rezultă un colţ al poliedrului;

— *legea constanţei unghiurilor,* potrivit căreia unghiurile cuprinse între două feţe sau două muchii determinate la aceeaşi specie cristalină, dar la cristale diferite, rămîn constante în condiţii normale de presiune şi temperatură.

Efectele de simetrie se produc totdeauna faţă de o axă de simetrie, plan de simetrie şi centru de simetrie, prin operaţii de rotire, oglindire sau inversiune.

Direcţia în jurul căreia elementele egale şi identice ale unui cristal, prin rotire cu 360°, revin de *n* ori în poziţie identică cu cea iniţială se numeşte *axă de simetrie* (*A*) a cristalului (fig. 6.1).

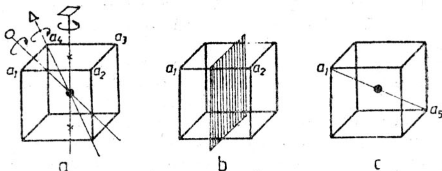


Fig. 6.1. Elemente de simetrie a cristalelor:
***a* — axă de simetrie; *b* — plan de simetrie; *c* — centru de simetrie.**

Numărul care arată de cîte ori cristalul coincide cu el însuşi, în urma unei operaţii de rotire cu 360° în jurul axei de simetrie, se numeşte *ordinul* sau *gradul axei de simetrie*. Natura axelor de simetrie este prezentată în tabelul 6.1.

Tabelul 6.1.

AXE DE SIMETRIE

AXE	UNGHIURI DE ROTIRE CARE DETERMINA SIMETRIA	SIMBOL Geometric	SIMBOL Numeric	SIMBOL Literal
BINARĂ (digonală)	180°, 360°	⬯	2	A^2
TERNARĂ (trigonală)	120°, 240°, 360°	△	3	A^3
CUATERNARĂ (tetragonală)	90°, 180°, 270°, 360°	□	4	A^4
HEXAGONALĂ	60°, 120°, 180°, 240°, 300°, 360°	⬡	6	A^6

Planul ce taie un poliedru cristalin în două părţi egale, astfel încît faţă de plan una este imaginea în oglindă a celeilalte, se numeşte *plan de simetrie* (*P*).

Punctul situat în interiorul unui poliedru, faţă de care toate feţele, muchiile şi colţurile sale sînt simetrice se numeşte *centru de simetrie* (*C*).

6.1. Structura internă a cristalelor

Caracteristica structurală univocă a corpurilor solide cristaline este alcătuirea lor internă dintr-o reţea spaţială. Prin repetarea periodică de-a lungul a trei direcţii care nu se găsesc în acelaşi plan, a unor unităţi distincte: atomi, ioni, grupe de atomi sau ioni, sau molecule, rezultă o *reţea cristalină* tridimensională. Altfel spus, ea este o schemă care arată cum sînt distribuite în spaţiu particulele situate în fiecare nod al reţelei. Unitatea structurală ce stă la baza unei reţele cristaline, respectiv cea mai simplă porţiune dintr-o reţea spaţială capabilă să dea o idee despre cristalul întreg, se numeşte *celulă elementară* (primitivă). Ea este definită de: numărul, poziţia şi felul particulelor constitutive, de lungimea muchiilor a, b, c ale paralelipipedului fundamental şi de valoarea unghiurilor α, β, γ dintre axele acestuia (fig. 6.2). Sub acest aspect, reţelele cristaline pot fi definite

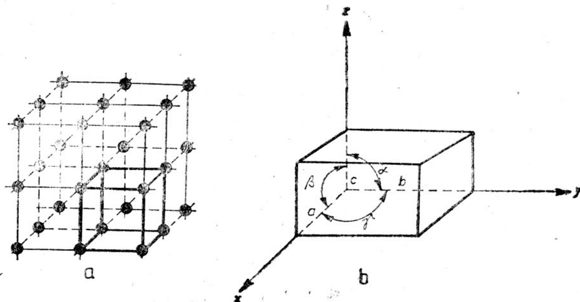


Fig. 6.2. Localizarea unei celule elementare într-o rețea cristalină tridimensională (*a*) și elementele care o definesc (*b*).

ca o succesiune de celule elementare identice între ele, care se repetă într-un spațiu cu trei dimensiuni. Numărul care se referă la numărul de atomi, molecule sau ioni din imediata vecinătate a unei particule constitutive dintr-o rețea cristalină se numește *număr de coordinare* (*NC*).

Luînd în considerare simetria formei lor, cristalele s-au grupat în 32 *clase de simetrie* posibile, iar B r a v a i s a stabilit posibilitatea existenței a 14 tipuri distincte de rețele. După elementele de simetrie și în funcție de restricțiile impuse axelor și unghiurilor celulei convenționale, rețelele cristaline tridimensionale au fost grupate în 7 *sisteme cristalografice*: cubic, tetragonal, rombic, monoclinic, triclinic, hexagonal și trigonal (tabelul 6.2). De obicei, combinațiilor chimice simple le corespund sisteme cristaline cu simetrie înaltă (cubic, hexagonal). Cu cît acestea sînt mai complicate (compuși coordinativi), simetria este mai scăzută, cristalizînd în sisteme cu simetrie mică. În particular, combinațiile diatomice (ca și elementele diatomice) nu cristalizează în sistemul triclinic.

6.2. Determinarea structurii cristaline

Pentru determinarea structurii cristaline este necesar un ansamblu foarte complex de operații, care au la bază fenomenele de difracție a radiațiilor X. Difracția radiațiilor X se produce atunci cînd un fascicul de radiații X paralel, monocromatic, interacționează cu substanțe cristaline (fig. 6.3). Acestea, avînd o structură reticulară, determină radiațiile X să sufere o difracție, dînd naștere la fenomene de interferență. În procesul de interacțiune, electronii atomilor din nodurile rețelei devin surse de unde electromagnetice sferice, care în unele direcții se amplifică, dînd maxime de interferență, iar în altele se sting, dînd minime de interferență. Pe baza acestui fenomen se determină structura și proprietățile substanțelor cristaline, folosind diferite procedee experimentale, cum sînt metoda Laue,

Tabelul 6.2

SISTEMELE CRISTALINE

SISTEMUL		Restricții asupra axelor și unghiurile celulei convenționale	Numărul rețelelor în sistem	Simbolul rețelei
CUBIC		$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	3	P sau CS I sau c.v.c. F sau c.f.c
PATRATIC (tetragonal)		$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	2	P, I
ROMBIC (ortorombic)		$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	4	P, C, I, F
MONOCLINIC		$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90° \neq \beta$	2	P, C
TRICLINIC		$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	1	P
ROMBOEDRIC (trigonal)		$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120°, \neq 90°$	1	R
HEXAGONAL		$a = b = d \neq c$ $\alpha = \beta = 90°;\ \gamma = 120°$	1	P

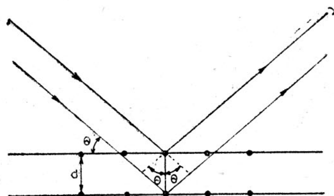


Fig. 6.3. Difracția razelor X în cristale, după metoda Bragg.

metoda cristalului rotitor sau metoda pulberilor (Debye-Scherrer). Imagini de difracţie se pot obţine şi cu fascicule de electroni, protoni sau neutroni.

După natura particulelor constitutive aflate în nodurile reţelelor şi după natura forţelor de reţea, principalele tipuri de reţele cristaline se pot clasifica în reţele tridimensionale, reţele stratificate şi catenare. Trecerea de la structuri tridimensionale ionice spre structuri stratificate, în lanţuri şi în cele din urmă moleculare, are loc pe măsură ce se intensifică forţele de polarizare.

6.3. Tipuri de reţele cristaline tridimensionale

Reţelele tridimensionale pot fi : ionice, covalente sau atomice şi moleculare.

Reţelele ionice conţin în noduri, ioni monoatomici sau ioni complecşi anioni sau cationi, care alternează în reţea, astfel încît din punct de vedere electric aceasta să fie neutră. Ca rezultat al interacţiunii prin forţe electrostatice puternice, între particule se stabilesc legături ionice. Din cauza polarizării mutuale dintre ioni, acestea au întotdeauna şi un caracter parţial de covalenţă. Substanţele cristaline ionice prezintă caracter salin, separă cristale din soluţii, au temperaturi de topire şi de fierbere ridicate, ele scăzînd odată cu creşterea razelor ionilor, sînt solubile în solvenţi polari (în special apă) şi greu solubile în solvenţi nepolari. În soluţie sau în topitură au conductivitate electrică mare şi prezintă moment de dipol permanent mare ($\mu > 5$), care determină efecte de polarizare electrică deosebit de puternice.

Principalele prototipuri de reţele ionice tridimensionale sînt prezentate în continuare.

Clorura de cesiu ($CsCl$), o reţea cubică centrată intern, cu coordinare 8 : 8, în care ionii de Cs^+ ocupă colţurile unui cub, iar cei de Cl^- sînt situaţi în centrul cubului sau invers (fig. 6.4). În astfel de reţea mai cristalizează : $CsBr$, CsI, $TlCl$, $TlBr$, $CsCN$, $TlCN$ etc.

Clorura de sodiu ($NaCl$), o reţea cubică alcătuită din aşezarea alternativă a ionilor de Na^+ şi Cl^-, cu coordinare **6 : 6**, în care ionii de Na^+, ocupă colţurile şi centrul feţelor unui cub, alcătuind o reţea cubică cu feţe centrate (c.f.c.), iar cei de Cl^- ocupă mijlocul muchiilor şi centrul cubului (fig. 6.5). În astfel de reţea cristalzează hidrurile şi majoritatea halogenurilor metalelor alcaline, oxizii, sulfurile, seleniurile şi telururile metalelor alcalino-pămîntoase (cu excepţia beriliului), compuşi intermetalici, *galena* (PbS) şi minerale izostructurale cu ea, *altaitul* ($PbTe$), *alabandina* (MnS).

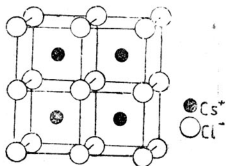


Fig. 6.4. Reţea cristalină a clorurii de cesiu (CsCl).

Fluorina (CaF_2), o reţea cubică, cu coordinare **8 : 4**, în care ionii de Ca^{2+} alcătuiesc o reţea cubică cu feţe centrate, iar cei de F^- sînt localizaţi în centrul a opt subcuburi în care este divizată celula elementară. Calciul

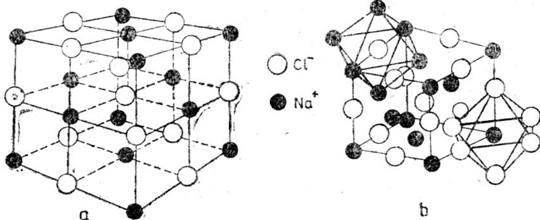


Fig. 6.5. Rețeaua cristalină a clorurii de sodiu: *a* — situarea ionilor de Na^+ și Cl^- în rețea; *b* — coordinarea octaedrică a ionilor componenți.

este coordinat de 8 ioni de fluor, iar fluorul de 4 ioni de calciu în colțurile unui tetraedru (fig. 6.6). În astfel de rețele cristalizează numeroase dihidruri de lantanoide (LaH_2, CeH_2, PrH_2 etc.), dioxizi de actinoide (ThO_2, PaO_2, UO_2, NpO_2, PuO_2, AmO_2, CmO_2), difluoruri (CaF_2, SrF_2, RaF_2, CdF_2, HgF_2 etc.) compuși intermetalici și alții.

Antifluorina provine din rețeaua fluorinei, prin interschimbarea ionilor pozitivi cu cei negativi. Are coordinare 4 : 8. În astfel de rețele cristalizează oxizii, sulfurile, seleniurile și telururile elementelor alcaline, combinații intermetalice și altele.

Rutilul (TiO_2), o rețea pătratică cu coordinare 6 : 3, în care fiecare ion de Ti^{4+} este înconjurat octaedric de 6 ioni de O^{2-} situați într-o rețea hexagonală compactă, iar fiecare ion O^{2-} este înconjurat de trei ioni de Ti^{4+}, situați în același plan, după un aranjament triunghiular (fig. 6.7). În rețeaua rutilului cristalizează numeroși dioxizi (GeO_2, PbO_2, SnO_2, VO_2, NbO_2, RuO_2, IrO_2 etc.), difluoruri (MgF_2, CrF_2, MnF_2, FeF_2, CoF_2, NiF_2, ZnF_2, CdF_2) și unii oxizi dubli.

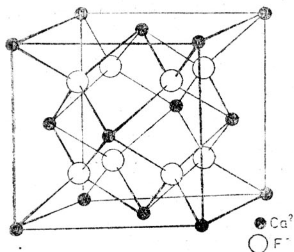


Fig. 6.6. Rețeaua cristalină a fluorurii de calciu (CaF_2).

Trioxidul de reniu (ReO_3), rețea cubică cu reniul octacoordinat (fig. 6.8) și coordinare 6: 2. În acest tip de rețea cristalizează WO_3 (distorsionat), MoF_3, TaF_3, NbF_3, ScF_3, TaO_2F.

Trifluorura de lantan (LaF_3), rețea hexagonală ionică, în care fiecare ion de La^{3+} este coordinat de cinci ioni de F^- echidistanți, situați în vîrfurile unei bipiramide trigonale. Totodată, fiecare ion de La^{3+} este înconjurat și de șase ioni de fluor coordinați după o prismă trigonală, la o distanță ușor mai mare decît primii. Astfel, structura LaF_3 poate fi tratată ca o tranziție între o rețea

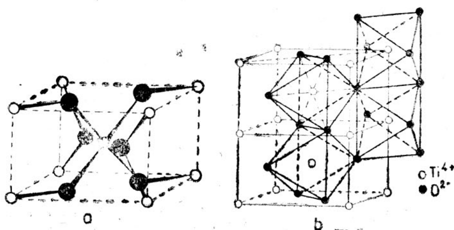


Fig. 6.7. Rețeaua cristalină a rutilului (TiO_2): *a* — situarea ionilor în celula elementară; *b* — coordinarea octaedrică a titanului.

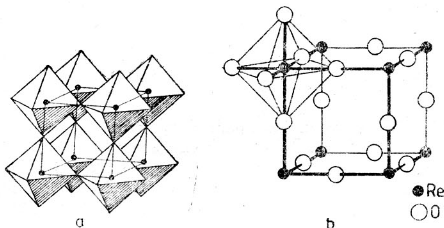


Fig. 6.8. Rețeaua cristalină a trioxidului de reniu (ReO_3): *a* — situarea octaedrelor ReO_6 în colțurile celulei elementare cubice; *b* — coordinarea octaedrică a reniului.

cu coordinație cinci, spre una cu coordinație mai mare (9), dar nu cu o structură stratificată, cum se credea. În această rețea cristalizează trifluoruri de lantanoide (LaF_3, CeF_3, NdF_3, SmF_3, EuF_3) și trifluoruri de actinoide (AcF_3, UF_3, NpF_3, PuF_3, AmF_3).

Trifluorura de ytriu (YF_3), rețea ortorombică cu coordinare 8(+1) a ytriului, avînd un atom de fluor la o distanță mai mare. Se întîlnește la BiF_3, trifluorurile unor lantanoide (SmF_3, EuF_3, GdF_3, TbF_3, DyF_3, HoF_3, ErF_3, TmF_3, YbF_3, LuF_3) și la BkF_3, CfF_3.

Triclorura de uraniu (UCl_3), rețea hexagonală cu coordinare 9 a uraniului, se întîlnește la unele tricloruri și tribromuri de lantanoide ($LaCl_3$, $CeCl_3$, $PrCl_3$, $NdCl_3$, $PmCl_3$, $SmCl_3$, $EuCl_3$, $GdCl_3$, $LaBr_3$, $CeBr_3$, $PrBr_3$) și de actinoide ($AcCl_3$, UCl_3, $NpCl_3$, $PuCl_3$, $AmCl_3$, $AcBr_3$, UBr_3, α-$NpBr_3$).

Diclorura de plumb ($PbCl_2$), rețea rombică cu coordinare 9 : 4 (fig. 22.3), în care fiecare ion de Pb^{2+} este înconjurat de 9 ioni de Cl^-, dintre care șase sînt situați în vîrfurile unei prisme trigonale, iar ceilalți trei pe fețele prismei, ușor deplasați de centrele acestora. Nu sînt stratificați și au un pronunțat caracter ionic. Astfel de rețele adoptă: $SrBr_2$, $BaCl_2$, $BaBr_2$, BaI_2, α-PbF_2, $PbCl_2$, $SnCl_2$, $SnBr_2$, $EuCl_2$, $SmCl_2$.

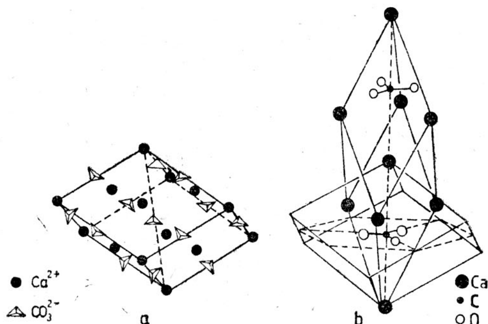


Fig. 6.9. Rețeaua cristalină a calcitei ($CaCO_3$):
a — situarea ionilor de Ca^{2+} și CO_3^{2-} în rețeaua trigonală; *b* — situarea atomilor de calciu după o simetrie scalenoedrică.

Calcita ($CaCO_3$), o rețea romboedrică alungită, cu ionii de calciu în colțuri, constituită după simetria NaCl, în care ionii de Cl^- au fost înlocuiți cu CO_3^{2-}, iar cei de Na^+ cu ioni de calciu (fig. 6.9). Ionii CO_3^{2-} au o dispoziție planară. În astfel de rețea mai cristalizează și alți carbonați ($MgCO_3$, $MnCO_3$, $FeCO_3$), unii azotați ($LiNO_3$, $NaNO_3$, KNO_3) și borați ($ScBO_3$, YBO_3).

Hexacloroplatinatul (IV) de potasiu ($K_2[PtCl_6]$) are o rețea de tip antifluorină, în care ionii complecși $[PtCl_6]^{2-}$ alcătuiesc o rețea cubică cu fețe centrate, iar ionii de K^+ ocupă colțurile cubului interior (fig. 6.10).

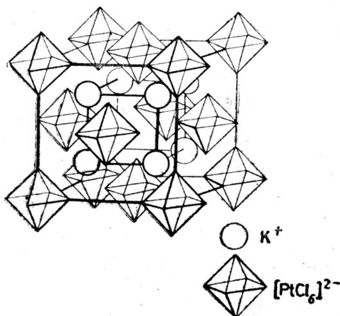


Fig. 6.10. Rețeaua cristalină a hexacloroplatinatului (IV) de potasiu — $K_2[PtCl_6]$.

Rețele covalente sau atomice. Aceste rețele conțin în noduri fie atomi identici *(rețele homonucleare)*, fie atomi diferiți *(rețele heteronucleare)* uniți prin legături covalente puternice. Structurile covalente conferă substanțelor care adoptă astfel de rețele, o serie de proprietăți caracteristice cum sînt: duritate mare, puncte de topire înalte, diamagnetism, polarizabilitate redusă, conductibilități termice și electrice mici, tendința de a prezenta proprietăți semiconductoare. Cele mai reprezentative prototipuri de rețele atomice tridimensionale sînt date în continuare.

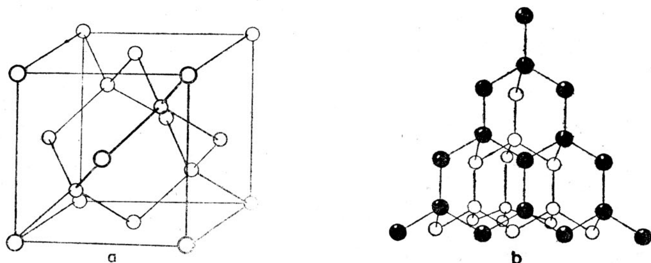


Fig. 6.11. Structura diamantului:
a — celula elementară; *b* — construcția tetraedrică a rețelei.

Diamantul, o rețea cubică în care fiecare atom de carbon este înconjurat tetraedric de alți patru atomi de carbon (fig. 6.11). Legăturile puternice covalente și orientarea tetraedrică fac ca diamantul să prezinte proprietăți deosebite: duritate maximă 10 în scara Mohs, indice de refracție foarte mare, incolor, transparent, strălucitor și puternic refringent, punct de topire înalt ($\sim$2000°C) și altele, care îl situează la antipod față de varietatea stratificată (grafit). În rețea de acest gen mai cristalizează siliciul și germaniul.

Blenda (ZnS), rețea cubică de tipul diamantului, în care o parte din atomii de carbon au fost înlocuiți cu atomi de zinc, iar cealaltă parte cu atomi de sulf, coordinarea fiind 4 : 4, păstrîndu-se simetria tetraedrică (fig. 6.12). În rețea de tip blendă cristalizează oxizii, sulfurile, seleniurile și telururile de beriliu și de zinc, halogenurile de cupru (I), iodura de argint, iar dintre minerale metacinabaritul (HgS).

Würtzita (ZnS), rețea hexagonală compactă cu atomii orînduiți după o simetrie tetraedrică și coordinare 4 : 4 (fig. 6.13). Ea rezultă printr-o translație a atomilor în stratul paralel cu planele compacte. În rețea de tip würtzită mai cristalizează oxizii, sulfurile, seleniurile și telururile de beriliu și de zinc, care sînt dimorfe.

Corindonul (α—Al_2O_3), rețea romboedrică ce conține 8 grupări Al_2O_3, are coordinare 6 : 4 în care atomii de oxigen sînt aranjați într-o structură hexagonal-compactă, iar cei de aluminiu ocupă 2/3 din golurile octaedrice, astfel că fiecare ion de aluminiu este înconjurat octaedric de 6 ioni de oxigen, iar fiecare ion de oxigen de 4 ioni de aluminiu (fig. 6.14). În acest tip de rețea mai cristalizează și alți oxizi cum sînt: α-Ga_2O_3, In_2O_3, Ti_2O_3, V_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3, Co_2O_3, Rh_2O_3.

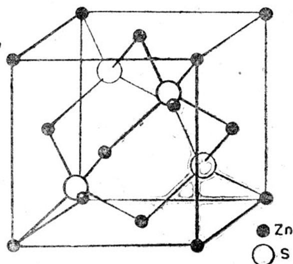


Fig. 6.12. Rețeaua cristalină a blendei (ZnS).

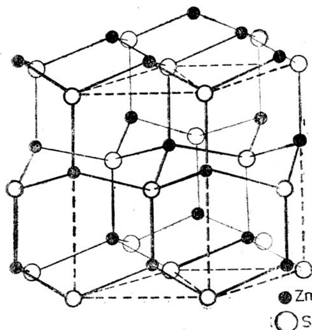


Fig. 6.13. Rețeaua cristalină a würtzitei (ZnS).

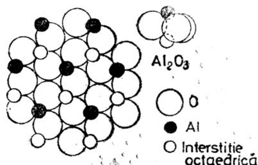


Fig. 6.14. Rețeaua cristalină a corindonului (α-Al_2O_3).

Structură de tip A-M_2O_3, hexagonală cu ionul metalic heptacoordinat, este caracteristică lantanoidelor de la lantan la samariu.

Structură de tip C-M_2O_3, cubică, cu ionul metalic hexacoordinat, în care aranjamentul celor șase ioni de oxigen este foarte neobișnuit, existînd două tipuri de poziții neechivalente. În fiecare din ele, oxigenul ocupă șase din cele opt vîrfuri ale unui cub. Astfel, în primul tip pozițiile vacante sînt situate la capetele diagonalei unei fețe, pe cînd în cel de-al doilea tip acestea sînt situate la capetele unei diagonale a cubului. Este caracteristică pentru oxizii de galiu, indiu, taliu, scandiu, ytriu, mangan, lantanoide (de la ceriu la lutețiu) și unele actinoide (plutoniu, americiu, curiu).

Nichelina (NiAs), rețea hexagonală cu coordinare **6** : **6**, în care atomii de arsen sînt aranjați după o simetrie hexagonal-compactă, iar cei de nichel ocupă golurile octaedrice (fig. **6.15**). Dintre compușii care adoptă rețeaua nichelinei se menționează: stibiuri (TiSb, CrSb, MnSb, FeSb, CoSb, NiSb), sulfuri (TiS, VS, NbS, CrS, FeS, CoS, NiS), seleniuri (TiSe, VSe, CrSe, FeSe, CoSe, NiSe), telururi (TiTe, VTe, MnTe, FeTe, CoTe, NiTe, CrTe), iar dintre minerale *pirotina* ($Fe_{1-x}S$).

Pirita (FeS_2), rețea cubică ce reamintește pe cea a clorurii de sodiu, în care grupe biatomice de S_2, unite între ele printr-o legătură covalentă, ocupă, alternativ cu atomii de fier, nodurile unei rețele cubice centrate, întocmai ca ionii de Na^+ în NaCl, realizînd o coordinare **6** : **6** (fig. **6.16**). Printre substanțele care adoptă rețeaua piritei se menționează: MnS_2, RuS_2, RhS_2, OsS_2, CoS_2, NiS_2, $MnTe_2$, $RuTe_2$, $OsTe_2$ etc.

Rețele moleculare. Rețelele moleculare apar odată cu creșterea forțelor de polarizare și a stării de oxidare a elementelor, a caracterului covalent, cînd rezultă molecule care își mențin forma lor, chiar și în stare cristalină. Ele sînt constituite din molecule bi- sau poliatomice, ori din molecule covalente, neutre din punct de vedere electric și saturate din punct de vedere al valenței atomilor, situate în nodurile rețelei după o anumită simetrie și unite prin forțe van der Waals. Avînd energie de rețe-

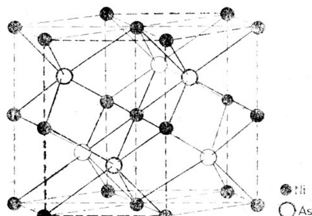


Fig. 6.15. Rețeaua cristalină a nichelinei (NiAs).

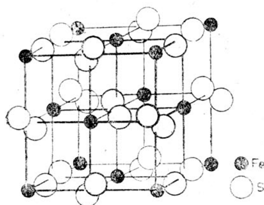


Fig. 6.16. Rețeaua cristalină a piritei (FeS_2).

mică, astfel de cristale cu rețele moleculare prezintă unele proprietăți caracteristice: duritate foarte mică, puncte de topire și călduri latente de topire joase, nu conduc curentul electric fiind dielectrici precum și izolatori termici. Cristalele nepolare se dizolvă de preferință în solvenți nepolari, iar cele polare în solvenți polari. Pentru ele, stratificarea este mai puțin caracteristică.

În afară de exemplele tipice de rețele moleculare întîlnite în chimia nemetalelor, cum sînt rețelele gazelor rare (Ne, Ar, Kr, Xe) care în stare solidă cristalizează în rețele cubice centrate, ori ale cristalelor de iod în care moleculele de diiod se găsesc în nodurile unei rețele ortorombice, în toate cazurile coeziunea cristalelor fiind asigurată prin forțe van der Waals, se cunosc numeroase exemple și din domeniul chimiei metalelor:

Tribromura de aluminiu ($AlBr_3$), chiar în stare cristalină, prezintă o rețea romboedrică, conținînd molecule dimere Al_2Br_6 formate din două tetraedre cu o muchie comună (fig. 6.17). În mod asemănător se prezintă și AlI_3, $GaBr_3$, GaI_3, $InBr_3$ și InI_3. De asemenea, este dimer în stare solidă și de vapori și $AuCl_3$, avînd aurul tetracoordinat.

Tetraiodura de staniu (SnI_4), o rețea cubică în care moleculele tetraedrice de SnI_4, două cîte două, ocupă alternativ poziții în patru din cele opt subcuburi în care este divizată celula elementară. Coeziunea rețelei este realizată prin forțe van der Waals (fig. 6.18). Rețele asemănătoare prezintă și GeI_4, $TiBr_4$ și TiI_4.

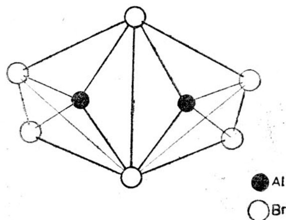
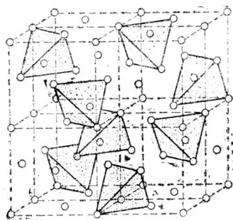


Fig. 6.17. Structura moleculei de $(AlBr_3)_2$.


Fig. 6.18. Structura rețelei moleculare a tetraiodurii de **staniu** (SnI_4).

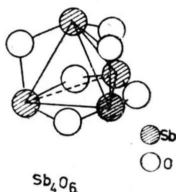


Fig. 6.19. Structura moleculei de hexaoxid de tetraantimoniu (Sb_4O_6).

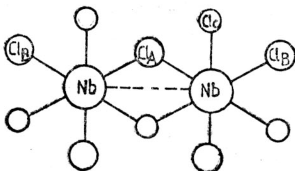


Fig. 6.20. Structura moleculelor de $(NbCl_5)_2$.

Hexaoxidul de tetraantimoniu (Sb_4O_6), o rețea cubică de tipul diamantului, în care atomii de carbon sînt înlocuiți cu molecule distincte de Sb_4O_6 de tip ciclic, urotropinic, cu cei patru atomi de stibiu situați în vîrfurile unui tetraedru (fig. 6.19). Coeziunea rețelei este asigurată prin forțe van der Waals.

Pentaclorura de niobiu ($NbCl_5$), în stare cristalină, prezintă rețea moleculară cu simetrie monoclinică, fiecare celulă elementară fiind alcătuită din 6 unități dimere (Nb_2Cl_{10}). În moleculele dimere, atomii de clor ocupă colțurile a doi octaedri ușor deformați, uniți printr-o muchie comună, iar atomii de niobiu se află în centrele lor (fig. 6.20). În total, o moleculă dimeră conține trei perechi de atomi de clor neechivalenți. Rețele analoage prezintă și $TaCl_5$, $TaBr_5$, TaI_5, $MoCl_5$ cu simetrie rombică. În stare de vapori monomerii acestor pentahalogenuri au o structură de bipiramidă trigonală.

Halogenurile de mercur (I) (Hg_2X_2 ; X = Cl, Br, I) sînt un caz particular de rețele moleculare. Rețelele tetragonale sînt alcătuite din molecule liniare X—Hg—Hg—X. În realitate, în cristal, fiecare atom de mercur, deoarece, este suficient de aproape de alți patru atomi de halogen din moleculele vecine de Hg_2X_2, realizează o coordinare octaedrică deformată (fig. 6.21).

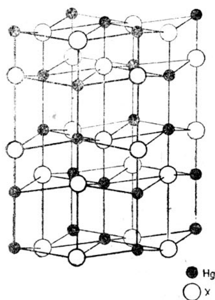


Fig. 6.21. Structura tetragonală a rețelelor moleculare de halogenuri de mercur (I) (Hg_2X_2).

6.4. Rețele stratificate

Rețelele stratificate sînt alcătuite din planuri bidimensionale infinite, uneori formate din mai multe straturi, orientate paralel. În cadrul straturilor atomii componenți sînt legați covalent sau covalent-ionic, iar între straturi se stabliesc legături slabe de tipul van der Waals sau legături de hidrogen, în unele cazuri fiind prezente ambele tipuri de legături (*brucitul*-$Mg(OH)_2$). Rețelele stratificate presupun o puter-

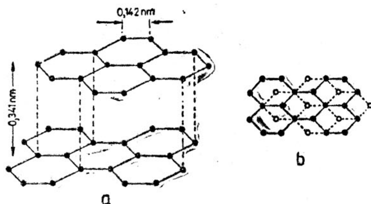


Fig. 6.22. Rețea hexagonal-stratificată în care cristalizează grafitul:
a — secțiune longitudinală; *b* — secțiune transversală.

nică polarizare și apar în special la compușii metalelor tranziționale ai căror ioni nu au structură electronică de gaz rar.

Rețele stratificate cu legături van der Waals. Aceste structuri, în general, imprimă substanțelor o serie de proprietăți caracteristice: clivaj bun, durități mici, moi, proprietăți lubrifiante etc.

Grafitul este prototipul cel mai caracteristic de rețea stratificată cu legături van der Waals, care se remarcă prin clivaj bazal perfect, duritate foarte mică (1 în scara Mohs), moale, lubrifiant, bun conducător electric. Prezintă o rețea hexagonală cu atomii situați în planuri paralele, uniți între ei prin legături covalente cu caracter de 1/3 legătură dublă, planurile paralele fiind deplasate în așa fel, încît fiecare atom dintr-un plan se regăsește situat în centrul hexagonului din planul următor (fig. 6.22).

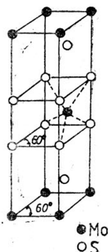


Fig. 6.23. Segment romboedric din rețeaua hexagonlă stratificată a molibdenitei (MoS_2).

Disulfura de molibden (MoS_2), hexagonală stratificată, cu coordinare 6 : 3, în foi care clivează în lame foarte fine perpendicular pe axa principală, este formată dintr-o succesiune de planuri formate din fîșii de atomi de molibden prinse între fîșii de atomi de sulf, astfel că fiecare atom de molibden este plasat în centrul a șase atomi de sulf dispuși în colțurile unei prisme trigonale (fig. 6.23). Legăturile în plan au caracter covalent, iar între strate sînt forțe van der Waals, dovadă stratificația, clivajul

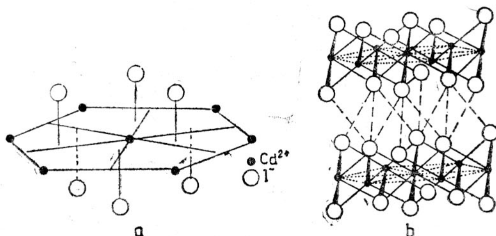


Fig. 6.24. Rețeaua hexagonal-stratificată a iodurii de cadmiu (CdI_2): *a* — plasarea ionilor de cadmiu între straturi de ioni de iod: *b* — poziția planurilor paralele în cadrul rețelei.

bazal, proprietățile lubrifiante, bun conducător de tip *n* sau *p*. Astfel de rețele prezintă și NbS_2, WS_2.

Diiodura de cadmiu (CdI_2), rețea hexagonală, stratificată cu coordinare 6 : 3, în care ionii de cadmiu sînt plasați între două straturi de ioni de iod, astfel încît fiecare ion de cadmiu este înconjurat octaedric de șase ioni de iod, cîte trei din fiecare strat. Astfel de planuri paralele formate din trei straturi, unul de ioni de cadmiu între două straturi de ioni de iod, alternează în rețea, legătura iod-iod datorîndu-se forțelor van der Waals (fig. 6.24). În acest tip de rețea cristalizează numeroase substanțe:

— *disulfuri:* SnS_2, TiS_2, ZrS_2, HfS_2, TaS_2, ReS_2, PtS_2;
— *dihidroxizii din grupa brucitei*: $Mg(OH)_2$: $Ca(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Cd(OH)_2$;
— *dihalogenuri:* $MgBr_2$, $SrBr_2$, MgI_2, CaI_2, GeI_2, PbI_2, $TiCl_2$, TiI_2, VCl_2, MnI_2, FeI_2, CoI_2, $FeBr_2$, $CoBr_2$, $NiBr_2$, ZnI_2, $CdBr_2$;
— *seleniuri* ($TiSe_2$, $ZrSe_2$, VSe_2, $PtSe_2$), *telururi* ($TiTe_2$, $PdTe_2$, $PtTe_2$) și altele.

Anti-CdI_2, rețea hexagonală stratificată cu coordinare 3 : 6, proprie Tl_2S, Cs_2O. Provine din rețeaua iodurii de cadmiu prin interschimbarea ionilor pozitivi cu cei negativi.

Diclorura de cadmiu ($CdCl_2$), o rețea romboedrică stratificată, cu coordinare 6 : 3, similară cu diiodura de cadmiu, de care se deosebește prin faptul că prezintă o simetrie cubică (fig. 6.25). Astfel de rețea adoptă unele *disulfuri* (NbS_2, TaS_2) și *dihalogenuri* ($MgCl_2$, $FeCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, NiI_2, $ZnBr_2$, $CdCl_2$).

Triiodura de bismut (BiI_3), o rețea romboedrică stratificată, cu coordinare 6 : 2, în care atomii de iod au un aranjament hexagonal-compact, iar bismutul este hexacoordinat (fig. 6.26). În acest tip de rețea cristalizează: SbI_3, $ScCl_3$, $TiCl_3$, $TiBr_3$, VCl_3, $FeCl_3$, $FeBr_3$, $CrBr_3$.

Triclorura de crom ($CrCl_3$), o rețea romboedrică stratificată, analoagă cu $CdCl_2$ dar distordionată, cu coordinare 6 : 2 și simetrie cubică. În acest tip de rețea mai cristalizează $AlCl_3$, $InCl_3$ și $TlCl_3$.

Tribromura de plutoniu ($PuBr_3$), rețea ortorombică, stratificată, în care metalul este octacoordinat. În această rețea cristalizează unele triha-

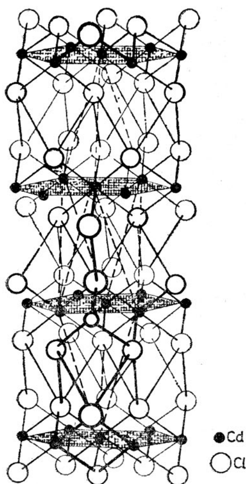


Fig. 6.25. Rețeaua romboedrică stratificată a clorurii de cadmiu ($CdCl_2$).

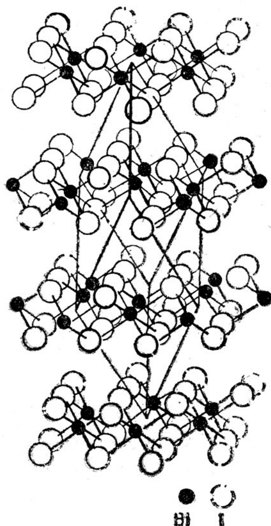


Fig. 6.26. Rețeaua romboedrică stratificată a triiodurii de bismut (BiI_3).

logenuri de lantanoide ($NdBr_3$, $SmBr_3$, LaI_3) și de actinoide (β-$NpBr_3$, $PuBr_3$, $AmBr_3$, UI_3, NpI_3, PuI_3, AmI_3, $CmBr_3$).

Rețele stratificate cu legături de hidrogen. În afară de exemplele binecunoscute din chimia nemetalelor, a rețelelor de apă solidă (gheață), acidul ortoboric și altele, din domeniul chimiei metalelor, se remarcă următoarele prototipuri de rețele:

Hidrargilita ($[Al(OH)_3]_n$), rețea cu structură monoclinică stratificată, tipică, alcătuită din straturi alternative de $Al(OH)_3$, în care atomii de aluminiu sînt intercalați între două straturi formate din grupe OH^-, astfel încît fiecare atom de aluminiu să fie înconjurat de șase atomi de oxigen, cîte trei din fiecare strat. Totodată, fiecare atom de oxigen al unui strat se sprijină pe un atom identic al stratului vecin (fig. 6.27). Legăturile între straturi se realizează prin intermediul grupelor hidroxil, unite prin legături de hidrogen O-H ... O.

Brucitul ($Mg(OH)_2$), rețea hexagonal stratificată, analoagă cu a iodurii de cadmiu, în care grupele oxidrilice realizează o împachetare hexagonal-compactă. Atomii de magneziu care ocupă interstițiile octaedrice ale acestui pachet sînt înconjurați de șase ioni OH^-, cîte trei din cele două fîșii de oxidrili, în care sînt prinși ionii de magneziu. La rîndul

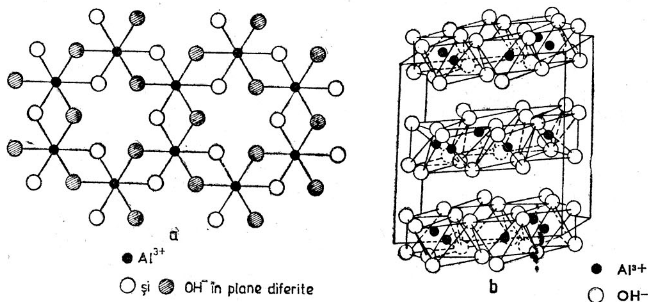


Fig. 6.27. Structura hidrargilitei — $[Al(OH)_3]_n$:
a — situarea atomilor componenți în planuri diferite; *b* — rețeaua hexagonal-stratificată.

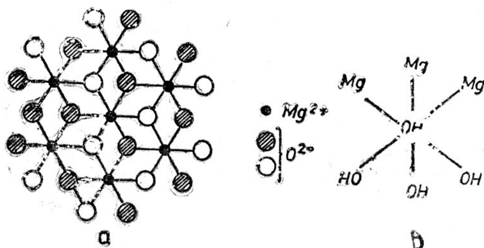


Fig. 6.28. Structura brucitului — $Mg(OH)_2$:
a — împachetarea hexagonal-compactă a ionilor de magneziu de către grupele oxidrilice; *b* — hexacoordinarea ionilor de hidroxil.

lor, ionii OH^- sînt și ei hexacoordinați de trei ioni de magneziu din stratul propriu și de trei grupe OH^- din stratul adiacent (fig. 6.28). Legăturile între straturi sînt atît de tip van der Waals cît și prin punți de hidrogen. Rețele analoage prezintă și alți hidroxizi: $Ca(OH)_2$, $Mn(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$ și $Cd(OH)_2$.

Boehmitul — γ-AlO(OH), rețea rombică, alcătuită din grupări octaedrice AlO_6, care formează lanțuri între care legătura se realizează prin cîte un colț comun al octaedrelor (fig. 6.29). Aceste asociații conduc la formarea de strate duble între care legătura se menține prin punți de hidrogen în zigzag. Datorită acestei structuri, prezintă un clivaj perfect.

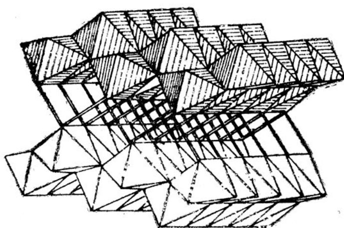


Fig. 6.29. Structura rețelei rombice a boehmitului — γ-AlO(OH).

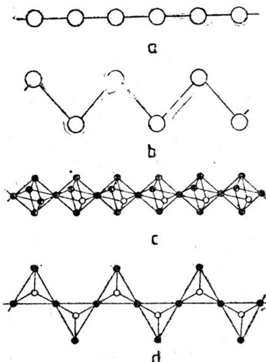


Fig. 6.30. Structuri catenare: *a* — lanțuri în linie dreaptă; *b* — lanțuri în zigzag; *c* — lanțuri formate din octaedre unite prin vîrfuri; *d* — lanțuri formate din tetraedre unite prin vîrfuri.

6.5. Structuri catenare (în lanț)

Rețelele a numeroase substanțe cristaline sînt alcătuite din lanțur infinite de atomi sau unități tetraedrice, octaedrice, de antiprisme, dodecaedre etc., unite prin legături covalente. Lanțurile de atomi pot fi în linie dreaptă, lanțuri plane în zig zag, uneori răsucite ca o elice în jurul unui ax (lanțuri elicoidale), în formă de lanțuri duble sau de benzi, cu atomii situați în același plan sau în planuri diferite. Atunci cînd lanțurile sînt constituite din tetraedre, octaedre etc., aceste unități structurale se unesc prin vîrfuri, laturi sau fețe opuse (fig. 6.30). Structurile catenare, de regulă, conferă substanțelor o serie de proprietăți caracteristice. Astfel cele cu structuri în lanțuri prezintă aspect fibros, uneori de ace fine mătăsoase, iar cele cu structură sub formă de benzi clivează perfect.

Structuri cu lanțuri liniare. La nemetale astfel de structuri sînt caracteristice sulfului plastic, seleniului sticlos și altora. Dintre combinațiile metalelor se menționează :

Cianura de argint $(AgCN)_n$, rețea hexagonal-romboedrică în care lanțurile sînt așezate paralel unul față de celălalt, iar atomii de argint ai unui lanț, în fața grupelor cian din celălalt lanț :



$$\ldots-Ag-C\equiv N-Ag-C\equiv N-Ag-\ldots$$



$$\ldots-C\equiv N-Ag-C\equiv N-Ag-C\equiv N-\ldots$$

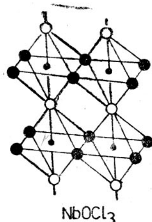


Fig. 6.31. Structura oxotriclorurii de niobiu ($NbOCl_3$).

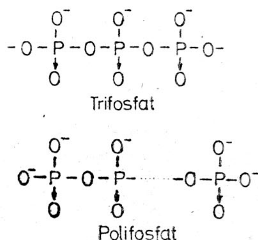


Fig. 6.32. Catene de polifosfați de tipul: $M_{n+2}P_nO_{3+1}$

O structură analoagă prezintă și cianura de aur $(AuCN)_n$ cu rețea hexagonală.

Oxotriclorura de niobiu ($NbOCl_3$), rețea tetragonală, formată din lanțuri liniare infinite, unite prin legături Nb—O—Nb, de-a lungul axei *c* a cristalelor (fig. 6.31).

Polifosfații alcalini ($M_{n+2}P_nO_{3+2}$), catene deschise rezultate prin unirea a mai multor tetraedre PO_4^{3-} printr-un colț comun, și anume prin intermediul unui atom de oxigen (fig. 6.32).

Silicați fibroși de tip piroxeni $(SiO_3)_n^{3n-}$ constituiți din lanțuri de SiO_4 (fig. 6.33), cum sînt *enstatita* ($MgSiO_3$), *diopsida* ($CaMg(SiO_3)_2$), *spodumenul* ($LiAl(SiO_3)_2$).

Trioxidul de crom (CrO_3), rețea rombică, formată din lanțuri infinite de tetraedre unite prin vîrfuri (fig. 6.34), analoage cu cele din structura SO_3.

Pentafluorura de bismut (BiF_5), rețea rombică, formată din lanțuri de octaedre BiF_6 unite prin vîrfuri comune, izostructurală cu rețeaua pentafluorurii de uraniu (UF_5).

Triclorura de titan (β-$TiCl_3$), fibroasă, formată din lanțuri simple de octaedre unite prin muchii comune.

Trihidratul tetrafluorurii de hafniu ($HfF_4 \cdot 3H_2O$), rețea monoclinică, formată din lanțuri de antiprisme unite prin punți de fluor. În această structură, vîrfurile libere sînt ocupate alternativ prin doi atomi de fluor

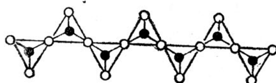


Fig. 6.33. Structura silicaților fibroși de tip piroxeni — $(SiO_3)_n^{3n-}$.

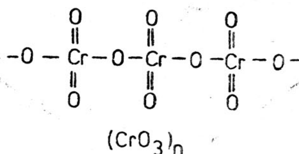


Fig. 6.34. Structura trioxidului de crom (CrO_3).

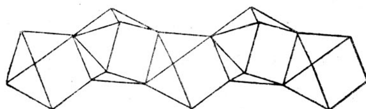


Fig. 6.35. Structura trihidratului tetrafluorurii de hafniu ($HfF_4 \cdot 3H_2O$).

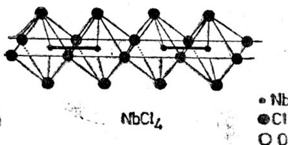


Fig. 6.36. Structura tetraclorurii de niobiu ($NbCl_4$).

și două molecule de apă, cea de-a treia moleculă nefiind coordinată la hafniu, unește lanțurile prin legături de hidrogen. Este un polimer filiform (fig. 6.35).

Tetraclorura de niobiu ($NbCl_4$), reța monoclinică, ce conține 8 unități $NbCl_4$ în celula elementară, formată din catene infinite de octaedre $NbCl_6$, unite prin muchii comune (fig. 6.36).

Tetraiodura de niobiu (α-NbI_4), rețea rombică cu aranjare hexagonal-compactă și distorsionată a atomilor de iod și ocuparea a 1/4 din golurile octaedrice cu atomi de niobiu, formînd, paralel cu axa *a*, lanțuri infinite de octaedre NbI_6 cu muchii comune.

Dihidratul diclorurii de cobalt ($CoCl_2 \cdot 2H_2O$), rețea monoclinică, formată din lanțuri paralele de octaedre care au cobaltul în centru, coordinat ecuatorial de patru atomi de clor și de două molecule de apă în vîrfurile vacante. Lanțurile sînt unite prin legături de hidrogen.

Structuri cu lanțuri în zigzag. Dintre combinațiile cu astfel pe structuri se menționează:

Oxidul de mercur (HgO) prezintă două structuri catenare și anume: forma rombică (galbenă) cu structură de lanțuri plane —Hg—O—Hg— în zigzag (fig. 6.37) și forma hexagonală (roșie), cu structură elicoidală, șanțurile fiind răsucite întocmai ca o elice. Această structură se regăsește li în cazul sulfurii de mercur (HgS) hexagonală (neagră), formată din lanțuri —Hg—S—Hg—.

Tetraclorura de zirconiu ($ZrCl_4$), rețea monoclinică formată din unități octaedrale $ZrCl_6$ distorsionate, care formează lanțuri în zigzag (fig 6.38).

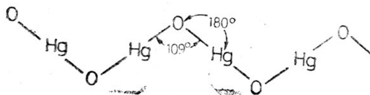


Fig. 6.37. Structura oxidului de mercur (HgO).

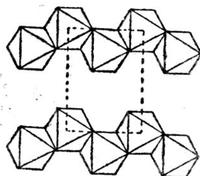


Fig. 6.38. Structura tetraclorurii de zirconiu ($ZrCl_4$).

Pentaoxidul de divanadiu (V_2O_5), rețea rombică, formată din bipiramide trigonale cu atomul de vanadiu în centru, care se unesc prin atoimi de oxigen ai unor muchii comune, formînd catene în zigzag în direcția axei *c*. La rîndul lor, catenele se unesc prin alți oxigeni, rezultînd straturi paralele.

Tiocianatul de argint (AgSCN), rețea monoclinică constituită din lanțuri infinite de unități AgSCN în zigzag, în care fiecare atom de argint se leagă covalent de un atom de sulf al unei unități din lanț și tot covalent se leagă de atomul de azot al unei unități din lanțul vecin.

Structuri cu lanțuri duble Sînt întîlnite la următoarele combinații:

Diclorura de beriliu $(BeCl_2)_n$, rețea tetragonală, alcătuită din lanțuri duble, infinite, formate din grupări $BeCl_4$ cu atomii de clor în punte, în planuri perpendiculare (fig. 6.39).

Diclorura de paladiu $(PdCl_2)_n$, rețea rombică, constituită de asemenea din lanțuri duble infinite, în care toți atomii sînt în același plan (fig. 6.40).

Diclorura de cupru $(CuCl_2)_n$, rețea monoclinică, formată din lanțuri duble infinite (fig. 6.41). Spre deosebire de rețeaua $PdCl_2$, în această rețea, catenele plane sînt astfel dispuse în cristal, încît fiecare atom de cupru dintr-un lanț este suficient de aproape de doi atomi de clor din lanțurile vecine, realizează o coordinare octaedrică ușor distorsionată.

Silicați fibroși de tipul amfibolilor $(Si_4O_{11})_n^{6n-}$ ce conțin catene duble (fig. 6.42) cum sînt: *antofilitul* $Mg_7[(HO)_2(Si_4O_{11})_2]$ și *azbestul* $Mg_6[(HO)_6(Si_4O_{11})]\cdot H_2O$.

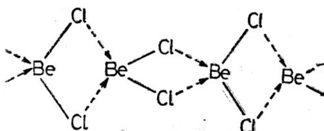


Fig. 6.39. Structura în formă de lanțuri duble a diclorurii de beriliu $(BeCl_2)_n$.

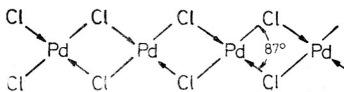


Fig. 6.40. Structura diclorurii de paladiu $(PdCl_2)_n$.

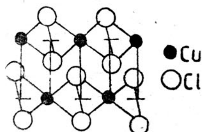


Fig. 6.41. Rețeaua cristalină a $CuCl_2$ anhidră, formată din lanțuri duble.

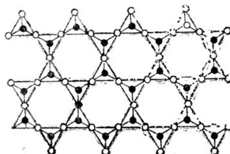
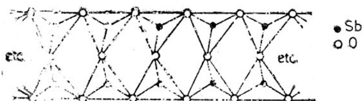
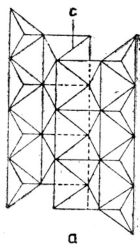


Fig. 6.42. Structura catenară a silicaților fibroși de tipul amfibolilor — $(Si_4O_{11})_n^{6n-}$

Fig. 6.43. Structura în bandă a trioxidului de diantimoniu — $(Sb_2O_3)_n$.





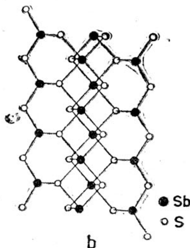


Fig. 6.44. Structura în bandă a stibinei — $(Sb_2S_3)_n$: *a* — asociații de benzi infinite paralele cu axa *c*; *b* — lanțuri duble formate din planuri paralele infinite care se reunesc în unități Sb_4S_6.

Structuri cu lanțuri sub formă de benzi prezintă compușii:

Trioxidul de diantimoniu $(Sb_2O_3)_n$, compus macromolecular, varietate ortorombică, alcătuită din prisme trigonale, unite în benzi infinite (fig. 6.43).

Stibina $(Sb_2S_3)_n$, rețea rombică, formată din plane de simetrie paralele. La două plane vecine le corespund unități Sb_4S_6 care se dezvoltă în benzi infinite, paralele cu axa *c* (fig. 6.44). Legăturile Sb-S sînt covalente, iar benzile unite prin forțe van der Waals, fapt care le conferă un clivaj perfect. *Bismutina* (Bi_2S_3) este izostructurală cu stibina.

6.6. Proprietăți reticulare ale unor substanțe cristaline

Izomorfismul (grec. *isos* = aceeași, *morphe* = formă) este proprietatea a două sau mai multe substanțe de a cristaliza în forme cristaline identice, indiferent de analogia lor chimică. De exemplu:

— *alaunii* de tip: $M^IM^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; M^I = Na, K, Rb, Cs, Tl, NH_4 ... M^{III} = Al, Ga, In, Tl, V, Cr, Mn, Fe, Co, Rh, Ir cristalizează în octaedri;

— *sulfații dubli de tip*: $M_2^IM^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$; M^I = Li, Na, K, Rb, Cs; M^{II} = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn cristalizează în rețea monoclinică;

— *sulfații magnezieni* de tip: $M^{II}SO_4 \cdot 7H_2O$; M^{II} = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn cristalizează în rețea ortorombică;

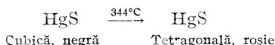
— *carbonații* de tip: MCO_3; M = Mg, Ca, Mn, Fe cristalizează în rețea trigonală.

La început s-a considerat eronat că izomorfismul este propriu numai substanțelor cu formulă chimică analoagă. În prezent, este stabilit faptul că forma macroscopică a cristalelor și analogia chimică nu sînt condiții

necesare și nici importante, factorii determinanți fiind: tipul rețelei cristaline (analogia dintre ele), razele ionice (cît mai apropiate) și fenomenele de polarizare (egale sau asemănătoare). Așa se explică faptul că numeroase substanțe sînt izomorfe, deși nu se înrudesc din punct de vedere chimic. De exemplu: $CaCO_3$ este izomorf cu $NaNO_3$ (rețea trigonală); $KMnO_4$ este izomorf cu $KClO_4$ (rețea rombică); $BaSO_4$ cu KBF_4 (rețea rombică); $BaCO_3$, $SrCO_3$ și $CaCO_3$ cu KNO_3 (rețea rombică).

Dimorfismul este proprietatea unor substanțe de a cristaliza în două forme cu rețele diferite. De aceea, proprietățile fizice ale acestor cristale diferă de la o rețea la alta. De exemplu, carbonatul de calciu cristalizează sau în sistemul romboedric sub formă de cristale incolore, transparente, cu aspect sticlos numit *calcită*, sau în sistemul rombic, cristale incolore, cu aspect gras, denumit *argonită*. La fel oxidul de plumb, PbO, prezintă două forme cristaline: una tetragonală de culoare roșie — *litarga* și alta rombică, galbenă — *masicot*; oxidul de mercur, HgO, poate fi: rombic de culoare galbenă sau hexagonal — roșu; sulfura de zinc, ZnS, cubică de culoare galben-brună denumită *blendă* sau hexagonală, de culoare brun-închisă, *würtzita* ș.a.

Sub acțiunea temperaturii, substanțele dimorfe se transformă din varietatea cristalină mai puțin stabilă, în forma cea mai stabilă. Astfel de transformări se numesc *monotrope* și sînt ireversibile. De exemplu:



Polimorfismul este proprietatea unor substanțe de a cristaliza în mai multe forme cristaline cu diferite rețele. De exemplu, dioxidul de titan, TiO_2, este cunoscut sub trei varietăți: *rutil* (pătratic cu habitus prismatic), *anatas* (pătratic cu habitus bipiramidal) și *brookit* (rombic). De asemenea, prezintă polimorfism și alte substanțe, cum sînt:

— Fe_2O_3 : α-romboedric; γ-pseudocubic; β-cubic; δ-hexagonal; ε-monoclinic;
— ZrO_2 : β-tetragonală; α_1 și α_2-trigonale asemănătoare; γ-monoclinică *(Badeleita)*; forma sticloasă;
— Ta_2O_5 : α'-monoclinic; α''-triclinic; β-rombic; δ-hexagonal; α-tetragonal;
— Nb_2O_5 : γ-ortorombic; β-ortorombic asemănătoare; α-monoclinic;
— NiS : β-hexagonal; γ-romboedric; α-amorf.

6.7. Proprietăți fizice generale ale cristalelor

După modul de propagare a luminii prin cristale, deosebim cristale anizotrope și izotrope.

Anizotropia este caracteristica tuturor cristalelor, cu excepția celor din sistemul cubic, de a prezenta direcții privilegiate pentru anumite proprietăți fizice. Altfel spus, ele nu au aceleași proprietăți fizice în toate direcțiile cristalului. În opoziție cu acestea, la substanțele *izotrope* (cris-

talele din sistemul cubic și substanțele amorfe) proprietățile fizice sînt identice în toate direcțiile.

Birefringența (dubla refracție) este o proprietate optică generală a tuturor cristalelor transparente, cu excepția celor cubice. Ea se referă la calitatea cristalelor transparente de a transmite lumina în mod diferit, în funcție de direcția de propagare a acesteia. De exemplu calcita ($CaCO_3$) — spatul de Islanda este cel mai cunoscut. Un obiect privit printr-un cristal birefringent apare dublu. La fel se comportă și $MgCO_3$, $CoCO_3$, $Ba(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, AgH_2PO_4, $AuCl_3$, MoO_3.

În general, proprietățile fizice ale cristalelor se pot clasifica în:

— proprietăți scalare, care nu depind de direcția în cristal, cum sînt: căldura specifică și masa specifică. La acestea, indicele de refracție nu variază cu direcția;

— proprietăți vectoriale care depind de direcția în cristal, cum sînt: proprietăți optice, termice, magnetice și eletrice. La substanțele anizotrope, indicele de refracție variază cu direcția.

Culoarea este o proprietate optică a cristalelor care se datorește, în principal, configurației edificiului cristalin, caracterizat prin anumite nivele de energie, de modificarea unor componente în cîmp cristalin, precum și de fenomenele de oxido-reducere ale unor elemente. Ea mai poate fi atribuită și tranzițiilor prin absorbția luminii între nivelele parțial ocupate ale elementelor din blocurile *d* și *f*, distorsiunilor poliedrelor de coordinare și naturii liganzilor.

În general, cauza cea mai frecventă a culorii se datorește prezenței ionilor de metale tranziționale *d* care acționează drept cromofori: Fe^{2+} — verde; Fe^{3+} — roz, roșu; Cr^{3+} — verde-galben, roșu, verde; Ti^{3+} — albastru-deschis; Mn^{2+} — roșu, galben; Mn^{3+} — verde; Cu^{2+} verde etc.

Prezența în cristal a unor impurități interstițiale, a unor imperfecțiuni sau a unor vacanțe, pot constitui centre de culoare. De exemplu: silvina (KCl) cu un exces de potasiu devine violetă, iar oxidul de zinc (ZnO) cu un exces de zinc se colorează în galben. Centrele de culoare se pot produce și prin iradiere naturală. Astfel, fluorina (CaF_2) se colorează în violet sau verde, iar sarea (NaCl) în albastru.

7. Unele proprietăţi fizice ale substanţelor în stare solidă

Pentru majoritatea substanţelor solide, starea normală de agregare este cea cristalină, o proporţie mică dintre ele putînd fi amorfe (sticloase). În opoziţie cu starea de dezordine din lichide şi gaze, substanţele cristaline se caracterizează printr-o ordonare aproape perfectă a particulelor componente (atomi, molecule, ioni), care sînt dispuse într-o reţea spaţială. Indiferent dacă ele prezintă la exterior forme geometrice vizibile, macroscopic sau microscopic, ori structura lor a fost recunoscută prin metode fizice, ele prezintă temperaturi determinate şi nete de topire.

În mod normal, substanţele cristaline sînt *anizotrope*, adică nu au aceleaşi proprietăţi în toate direcţiile cristalului, cu excepţia celor din sistemul cubic.

După conductivitatea lor, substanţele solide se clasifică în : conductori, semiconductori şi dielectrici.

Starea amorfă sau sticloasă este o stare de agregare intermediară între cea solidă şi lichidă, în sensul că din punct de vedere macroscopic, substanţele amorfe sînt solide, iar la nivel microscopic sînt lipsite de o structură regulată, comportîndu-se prin aceasta ca lichide subrăcite cu viscozitate mare, cu puncte de topire inconstante, iar topite curg.

7.1. Cristale dielectrice

Numeroase substanţe cristaline se comportă ca izolatori. Ele nu conduc curentul electric deoarece nu posedă sarcini electrice libere, în schimb se polarizează în cîmp electric.

Mărimea esenţială care caracterizează proprietăţile lor electrice este *constanta dielectrică* (D) sau permitivitatea, care în SI are ca unitate de măsură faradul pe metru (F/m). Produsul dintre constanta dielectrică şi ntensitatea cîmpului electric este egal cu inducţia electrică. Toate cristalele dielectricilor sînt anizotrope, dacă nu în ansamblu, cel puţin după unele proprietăţi fizice. O proprietate a dielectricilor este aceea de a se polariza sub acţiunea unui cîmp electric, a temperaturii, a unor tensiuni mecanice sau deformaţiuni mecanice.

Polarizarea electrică este un fenomen ce apare într-un dielectric sub influenţa unui cîmp electric. Plasînd un dieletric între doi conductori (fig. 7.1), cîmpul electric induce o sarcină pozitivă pe suprafaţa superioară şi una negativă pe cea inferioară. Drept rezultat, în dielectric apare un dipol format din sarcini electrice q, egale ca mărime şi opuse ca semn, aflate la o distanţă l unele de altele (fig. 7.2). Momentul electric p, care este un vector polar orientat de la sarcina negativă spre sarcina pozitivă, este dat de relaţia: $p = ql$.

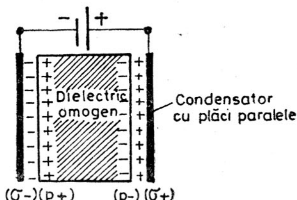


Fig. 7.1. Polarizarea unui dielectric în cîmp electric.

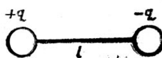


Fig. 7.2. Formarea dipolului în dielectrici.

Polarizarea poate fi *electronică* atunci cînd în dielectric se polarizează numai atomii, iar electronii lor se deplasează în raport cu nucleele încărcate pozitiv, sau *ionică*, atunci cînd în dielectric polarizarea este determinată de deplasarea ionilor pozitivi şi negativi (de exemplu în NaCl) din poziţiile lor.

Dintre compuşii anorganici, silicaţii de calciu şi aluminiu, oxizii elementelor din grupele II—IV ale sistemului periodic se dovedesc mai buni izolatori decît oxizii, fosfaţii sau boraţii elementelor din grupa I.

Polarizarea globală (P) a dielectricului în unitatea de volum este dată de relaţia:

$$P = Np$$

în care: N este numărul de dipoli elementari în unitatea de volum, iar p — momentul electric dipolar.

7.2. Cristale dielectrice speciale — cristale electrice

Cristalele electrice constituie un domeniu modern de mare actualitate ştiinţifică şi practică, datorită proprietăţilor electrice deosebite pe care le pot prezenta: feroelectricitate, piroelectricitate, piezoelectricitate şi unele proprietăţi optice, determinate la nivel microscopic de prezenţa unor dipoli electrici permanenţi.

În prezent, se cunosc cristale: feroelectrice, antiferoelectrice, piroelectrice, piezoelectrice, electreţi (termo- şi fotoelectreţi) şi cristale electrooptice.

Polarizarea spontană (feroelectricitate sau segnetoelectricitate). Natura conservă formal un paralelism între fenomenele magnetice şi electrice. Aşa cum se cunosc cristale magnetizate spontan (magneţi permanenţi), există

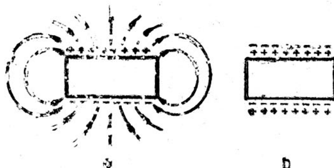


Fig. 7.3. Polarizarea spontană a unui dielectric: *a* — în absenţa sarcinilor neutralizatoare; *b* — în prezenţa sarcinilor externe libere.

şi *electrici* permanenţi, cristale polarizate spontan (fig. 7.3), posedînd proprietăţile unei baterii electrice ori ale unui condensator electric încărcat artificial. Între ele există totuşi deosebiri esenţiale: în afară de natura lor diferită, magnetizarea spontană se poate menţine oricît de mult, pe cînd polarizarea spontană, chiar în condiţii normale, dispare repede deoarece sarcinile care dau polarizarea spontană pot fi compensate de cele libere, aflate întotdeauna în atmosferă (bateria electrică amintită se descarcă rapid). În prezent se cunosc două tipuri de dielectrici care posedă polarizare spontană:

— *cristalele piroelectrice* care se polarizează prin încălzire şi au dipolii electrici ai tuturor celulelor elementare orientate într-un singur sens (fig. 7.4)

— *cristalele feroelectrice* (segnetoelectrice), un caz particular de cristale piroelectrice în care dipolii sînt orientaţi într-un singur sens, numai într-un singur domeniu, pe cînd în diversele domenii sînt orientaţi în mod diferit (fig. 7.5).

Polarizarea sponatană se numeşte şi *feroelectricitate,* fiind un analog dielectric al feromagnetismului. I. V. Kurceatov a numit-o *segnetoelectricitate,* deoarece a identificat-o la studiul stăii Seignette ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$). Feroelectricitatea prezintă fenomen de histerezis (fig. 7.6).

Cristalele feroelectrice (segnetoelectrice), formal analogul cristalelor feromagnetice, în funcţie de structura şi caracterul legăturilor, la anumite

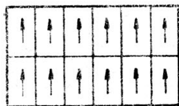


Fig. 7.4. Orientarea dipolilor electrici elementari în cristale piroelectrice liniare.

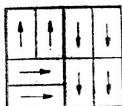


Fig. 7.5. Orientarea dipolilor electrici elementari în cristale feroelectrice.

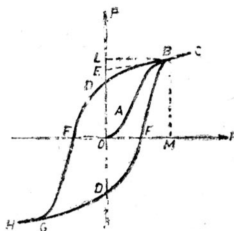


Fig. 7.6. Bucla de histerezis a materialelor feroelectrice, analoagă cu a celor feromagnetice:

P — polarizare electrică; *E* — cîmp electric; P_s — polarizare spontană de saturaţie; P_r — polarizarea remanentă; E_c — cîmp coercitiv.

temperaturi (punct Curie) se polarizează spontan. Ele se pot clasifica în două grupe:

— *cristale feromagnetice cu elemente de structură ordonate liniar*, cum sînt dihidrogenofosfații și dihidrogenoarseniații de potasiu, rubidiu, sau cesiu, de tipul MH_2PO_4 respectiv MH_2AsO_4, unde M = K, Rb, Cs, analogii lor cu deuteriu (MD_2PO_4, MD_2AsO_4) și sarea Seignette (tabelul 7.1).

În cazul acestor cristale, polarizarea spontană apare la tranziția de fază între —180 și 50°C și este determinată de ordonarea liniară a protonilor din legăturile de hidrogen din structură, în direcții perpendiculare pe axa *c* a cristalului.

La temperatura camerei și de-asupra ei, aceste cristale se află în stare neferoelectrică, adică sînt *paraelectrice*;

— *cristalele feroelectrice cu structură avînd coordinare octaedrică a oxigenilor*, cum sînt cele cu structură cubică de tip perowskit ABO_3; A = Ba, Pb; B = Ti, Zr sau A = Li, K respectiv B = Nb. Cele mai importante cristale feroelectrice sînt: titanații de bariu, plumb ($BaTiO_3$, $PbTiO_3$), niobații de litiu, potasiu ($LiNbO_3$, $KNbO_3$) și alții. Dintre aceștia, cel mai tipic cristal feroelectric este titanatul de bariu, $BaTiO_3$, care prezintă trei puncte Curie; la 120°, 0° și —80°, cînd trece în stare feroelectrică, la alte temperaturi fiind paraelectric.

Cristale antiferoelectrice (antisegnetoelectrice). Formal, acestea sînt analogul electric al cristalelor antiferomagnetice, cu orientare antiparalelă a dipolilor în celulele elementare învecinate. Dintre ele, $NH_4H_2PO_4$ (temperatura Curie —125°C) posedă antipolarizare, adică polarizare orientat centrat în celulele elementare învecinate după axa *a* sau *b* a cristalului

Tabelul 7.1

Cristale feroelectrice și antiferoelectrice.

Compusul	Structura la temperatura camerii	Temperatura Curie, °C
1. Cristale feroelectrice cu elemente de structură ordonate liniar		
KH_2PO_4	Tetragonal	−151
KD_2PO_4	Tetragonal	−60
KH_2AsO_4	Tetragonal	−176
RbH_2PO_4	Tetragonal	−127
RbH_2AsO_4	Tetragonal	−162
CsH_2AsO_4	Tetragonal	−130
$(NH_4)_2SO_4$	Rombic	−49
$LiH_3(SeO_3)_2$		−79
$NaNO_2$	Rombic	+165
$NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	Rombic	+24 și +18
2. Cristale feroelectrice cu coordinare octaerdică a oxigenilor		
$BaTiO_3$	Perowschit	120;0;-80
$PbTiO_3$	Perowschit	500
$KNbO_3$	Perowschit	410;210;-40
$LiNbO_3$	Pseudoilmenită	450
$Cd_2Nb_2O_7$		−178
3. Cristale antiferoelectrice		
$NH_4H_2PO_4$	Tetragonal	−125
$PbZrO_3$	Perowschit	230
WO_3	Rombic	900;740

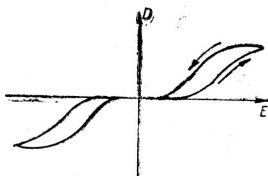


Fig. 7.7. Curbă de histerezis dublă, caracteristică substanțelor antiferoelectrice.

perpendicular pe axa *c*, iar dintre cristalele cu structură de tip perowskit, zirconatul de plumb, $PbZrO_3$, este cel mai tipic cristal antiferomagnetic (punctul Curie 230 °C). Astfel de proprietăți prezintă și trioxidul de wolfram. Ele au caracteristic apariția unei curbe de histrezis duble (fig. 7.7).

Cristale piroelectrice. Sînt cristale care transformă căldura în electricitate.

Fenomenul piroelectric se caracterizează prin polarizare electrică spontană, la încălzirea unor cristale. Pe ele apar sarcini electrice de semn opus: pozitive la un capăt și negative la capătul opus. Variația efectului piroelectric spontan (ΔP_{sp}) este direct proporțională cu coeficientul piroelectric (p) și cu variația temperaturii absolute (ΔT):

$$\Delta P_{sp} = p \Delta T$$

Pentru creșteri infinit de mici ale lui T și P se obține ecuația diferențială:

$$\frac{\partial P_{sp}}{\partial T} = p$$

De regulă la temperatura camerei, coeficientul p depinde puțin de temperatură. În schimb, la temperaturi cuprinse între −30 și −50 °C, el descrește, la anumite temperaturi (punctul Curie) tinzînd spre zero.

De fapt, toate cristalele care prezintă polarizare spontană au proprietăți piroelectrice. În mod deosebit se evidențiază turmalina, (Na, Ca) $(Mg, Al)_6[B_3Al_6(O,OH)_{30}]$, titanatul de bariu, $BaTiO_3$, Li_2SO_4, $Ba(NO_3)_2$ și altele.

Lamele subțiri de cristale piroelectrice, capabile să transforme căldura în electricitate, se folosesc ca receptori sensibili de radiații infraroșii.

Cristale piezoelectrice. Sînt cristale care transformă energia mecanică în energie electrică.

Efectul piezoelectric se caracterizează prin apariția unei polarizări electrice, atunci cînd pe suprafața unor cristale în formă de lamele acționează tensiuni mecanice sau deformații. Denumirea fenomenului vine de la cuvîntul grecesc „piezo" = a apăsa. Polarizarea (P) în funcție de tensiunea electrică (Z) și constanta de deformație piezoelectrică (d) este dată de relația:

$$P = Zd + E\chi$$

în care: E este cîmpul electric aplicat cristalului, iar χ — susceptibilitatea dielectrică. În afară de acest efect *piezoelectric direct*, se cunoaște și un efect *piezoelectric invers*, care constă în deformarea mecanică a unor cristale lamelare, cînd asupra lor acționează un cîmp electric exterior.

Practic toate cristalele în stare feroelectrică se dovedesc piezoelectrice. Un bun exemplu îl oferă titanatul de bariu, $BaTiO_3$, care este feroelectric şi piezoelectric. Cu toate acestea se cunosc şi cristale care sînt piezoelectrice fără a fi feroelectrice, cum este cuarţul. Cristalele piezoelectrice pot fi clasificate în :

— *piezoelectrici liniari*: cuarţul (SiO_2), tartratul dublu de potasiu ($K_2C_4H_4O_6 \cdot 0,5H_2O$), turmalina $(Na,Ca)(Mg,Al)_6[B_3Al_6(O,OH)_{30}]$ şi sulfatul de litiu ($Li_2SO_4 \cdot H_2O$) care posedă şi proprietăţi piroelectrice ;

— *feroelectrici*, care în stările polare (feroelectrice) sînt şi piezoelectrici mai pronunţaţi decît cei liniari. Printre ei, un loc important îl ocupă titanatul de bariu, $BaTiO_3$.

Cristalele piezoelectrice se folosesc pentru stabilizarea staţiilor de radio, în telefonia de înaltă frecvenţă pentru crearea de „canale" la emisia şi recepţia sunetelor şi ultrasunetelor etc.

Cristale electrooptice. Sînt cristale care îşi modifică unele proprietăţi optice sub acţiunea unui cîmp electric.

Fenomenele electrooptice apar în unele cristale dielectrice sub acţiunea unui cîmp electric sau spontan şi conduc la modificarea unor proprietăţi optice, în special a indicelui de refracţie (n) şi prin aceasta şi a permitivităţii dielectrice (ε) :

$$n^2 = \varepsilon$$

Practic, studiul acestor cristale se reduce la determinarea constantelor de polarizare sub acţiunea unui cîmp electric (a polarizării). Principial, toate cristalele piezoelectrice posedă proprietăţi electrooptice. În linii generale, cristalele electrooptice se pot clasifica în :

— *cristale electrooptice liniare*, care, în afară de cuarţ şi turmalină, sînt : $LiKSO_4$, CdS-hexagonală, $NaClO_3$, ZnS, $CuCl$, $GaAs$ etc., dielectrici cubici ;

— *cristale electrooptice ale feroelectricilor* care se împart în :

• cristale cu *efect electrooptic stimulat*, „forţat" care apare sub acţiunea unui cîmp electric extern : KH_2PO_4, KD_2PO_4, KH_2AsO_4, PbH_2PO_4, $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $KTaO_3$, $KTa_{0,65}Nb_{0,35}O_3$;

• cristale cu *efect electrooptic spontan* care apare la modificarea polarizării spontane, cum sînt : $BaTiO_3$ (tetragonal), $LiNbO_3$, $Ba_2NaNb_5O_{15}$, $Sr_{0,75}Ba_{0,25}Nb_2O_6$, $Sr_2KNb_6O_{15}$.

Cristalele electrooptice au o largă utilizare în fabricarea de obturatoare şi modulatori optici pentru transmiterea informaţiilor cu ajutorul fasciculelor laser, pentru generarea impulsurilor gigantice. Modulatorii de lumină se folosesc în comunicaţiile luminoase, la fotoelemente, în dispozitivele de înregistrare sonoră a filmului sonor, la televizinea în color, polarometre automate, dispozitive de fotografiere şi filmare rapidă etc.

7.3. Polarizarea dielectricilor semicristalini

Substanţele semicristaline, întocmai ca şi cele amorfe, au proprietatea de a-şi păstra polarizarea electrică indusă de un cîmp electric exterior, denumită *polarizare remanentă*.

Astfel de dielectrici polarizați „forțat", care-și păstrează polarizarea, se numesc *electreți* și sînt analogul electric al magnetului permanent.
Electreții se pot clasifica în: termoelectreți și fotoelectreți.

Termoelectreții sînt substanțe dielectrice care prezintă polarizare electrică permanentă la temperatura ambiantă. Se obțin prin răcirea bruscă într-un cîmp electric, dacă au fost în prealabil încălziți la temperaturi ridicate. De exemplu: $CaTiO_3$, $MgTiO_3$ ș.a. Au aplicații în generarea de curent într-un circuit exterior, atunci cînd unul din electrozi vibrează în apropierea suprafeței electretului (principiul funcționării microfonului și al aparatului de măsurat vibrații). Ei se folosesc la încărcarea condensatorilor pînă la tensiuni înalte etc.

Fotoelectreții sînt substanțe în care starea de polarizare remanentă se creează prin fotoconductibilitate, respectiv prin iluminarea unui cristal amplasat în cîmp electric (fig. 7.8). Astfel de fotopolarizări pot fi create în cristale de sulf, sulfat de cadmiu, bicromat de potasiu, cristale de clorură de potasiu colorate aditiv etc.

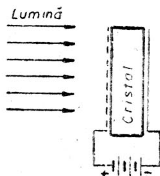


Fig. 7.8. Schema dispozitivului de producere a fotopolarizării în cristale.

Fotoelectreții se folosesc ca straturi fotosensibile speciale, pentru fotografierea cu ajutorul unor particule încărcate în locul luminii.

7.4. Cristale semiconductoare

Semiconductorii sînt substanțe solide cristaline, cu o conductibilitate cuprinsă între cea a metalelor și a dielectricilor (izolatorilor), caracterizați printr-o lărgime a zonei interzise în jur de 3 eV.
Teoria funcționării semiconductorilor s-a dezvoltat ca o consecință directă a teoriei electronice a metalelor, cu care se completează reciproc. Totuși, mecanismul apariției conductibilității electrice în semiconductoare se deosebește principial și calitativ de mecanismul apariției conductibilității în metale. Pe cînd în metale există electroni de conducție liberi care nu trebuiesc obținuți printr-un anumit proces fizic, în semiconductoare, electronii de conducție trebuiesc creați prin intermediul unui purtător de energie (temperatură, iradiere etc.). De aceea, rezistența semiconductorilor depinde de temperatură și se micșorează cu creșterea acesteia.
O altă deosebire esențială dintre semiconductori și metale constă în numărul diferit de electroni din banda de energie, care la metale este foarte mare, pe cînd la semiconductori, numărul electronilor și golurilor este considerabil mai mic și dependent de temperatură.

Printre particularitățile caracteristice semiconductorilor se află și mobilitățile purtătorilor de curent (electroni) care ating valori mari :80 000 $cm^2/V.s$ la InSb și 4 000 $cm^2/V.s$ la germaniu, pe cînd în cazul metalelor, mobilitatea electronilor de conducție nu depășește cîteva sute.

După modul cum se asigură conducția electrică (fig. 7.9), semiconductorii se pot clasifica în :

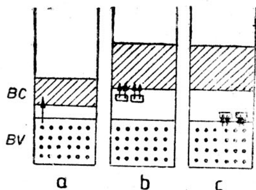


Fig. 7.9. Asigurarea conducției electrice în semiconductori: *a* — intrinseci; *b* — extrinseci de tip *n*; *c* — extrinseci de tip *p*.

Semiconductori intrinseci, cînd conducția electrică este asigurată numai de mișcarea electronilor din banda de conducție (BC) și a golurilor din banda de valență (BV), aceste tipuri de purtători de sarcină apărînd pe seama trecerii electronilor din banda de valență în banda de conducție (tabelul 7.2) :

Semiconductori extrinseci, cînd conductibilitatea este mărită în urma unui adaos de impurități special introduse în cristal. La rîndul lor, aceștia se împart în :

a) *semiconductori de tip n* (donori de electroni), cînd atomii de impuritate prezintă nivele situate în apropierea benzii de conducție, putîndu-i furniza acesteia electroni ;

b) *semiconductori de tip p* (acceptori de electroni), cînd atomii de impuritate care se află în apropierea benzii de valență au nivele acceptoare, fiind capabili să primească electroni.

Mecanismul conducției electrice într-un semiconductor are loc în felul următor : Sub acțiunea unui cîmp electric, un atom de element va pierde un electron. În locul părăsit de electron, rămîne un „gol" și atomul care a pierdut electronul se pozitivează. Ulterior, acest „gol" este ocupat de electronul unui atom vecin, care la rîndul lui va lăsa un alt „gol" și așa mai departe. În cele din urmă, „golurile" se succed și ele, dar în sens

Tabelul 7.2

Principalii semiconductori intrinseci.

Cristalul	Banda intrezisă, eV		Cristalul	Banda intrezisă, eV	
	0 K	300 K		0 K	300 K
Ge	0,74	0,67	CdSe	1,84	1,74
Si	1,17	1,14	CdTe	1,61	1,45
Se(Crist)	1,5	—	AlSb	1,65	1,52
Se(amorf)	2,4	—	GaAs	1,52	1,43
ZnS	3,91	3,6	InP	1,29	1,35
ZnO	3,44	3,2	GaSb	0,81	1,78
TiO_2	3,03	—	ZnSb	0,56	0,56
SiC(hex)	3,0	—	InAs	0,36	0,35
CdS	2,58	2,42	PbTe	0,19	0,30
GaP	2,32	2,26	PbSe	0,17	0,27
Cu_2O	2,17	—	PbS	0,29	0,34

contrar, încît sub acţiunea unui cîmp electric se produce o dublă deplasare dirijată, constînd din mişcarea electronilor în sensul invers cîmpului electric şi din mişcarea „golurilor" în sensul cîmpului electric, comportîndu-se ca sarcini pozitive. Graţie acestui mecanism, într-un semiconductor va apare simultan o conducţie de electroni şi alta prin „golurile" rezultate.

În intervalul de temperatură intrinsec, impurităţile din cristal nu modifică esenţial proprietăţile electrice ale semiconductorilor.

Semiconductorii alcătuiesc o clasă de substanţe foarte numeroase, răspîndite în natură. Cei mai importanţi aparţin următoarelor grupe de substanţe:

— *elemente metalice şi nemetalice*: bor, carbon, siliciu, germaniu, staniu, fosfor, arsen, sulf, selen, telur;
— *oxizi metalici*: Cu_2O, CuO, ZnO, CdO, PbO_2, AgO, $Ni_2O_3 \cdot H_2O$, ...
— *halogenuri metalice*: CuI, AgBr, ...
— *sulfuri metalice*: Ag_2S, CuS, PbS, ZnS, CdS, GaS, Rh_2S_3, In_2S_3, TaS_2, MoS_2, RuS_2, OsS_2, ReS_2, ...
— *seleniuri metalice*: ZnSe, CdSe, PbSe, ...
— *telururi metalice*: ZnTe, CdTe, ...
— *fosfuri metalice*: AlP, GaP, ...
— *arseniuri*: GaAs
— *oxizi dubli* de tipul spinelilor $M^{II} M_2^{III} O_4$, ...
— *compuşi intermetalici*: AlSb, InSb, CdSb, ...

Materialele utilizate în acest scop se caracterizează printr-un înalt grad de puritate şi o structură cristalină cît mai perfectă, uneori fiind necesară realizarea de cristale unice (monocristale) cu orientare perfectă. Dintre toate metodele clasice de purificare chimică, fizică sau electrochimică, topirea zonară este cea mai bună metodă prin care s-a putut reduce procentul de impurităţi sub o zecime de milionime, uneori şi mai mult.

Pentru obţinerea de cristale unice se utilizează, în special, *metoda Chohralski*, de tragere din topitură, cu viteză constantă, a unui germene cristalin. Cu succes se poate folosi şi metoda topirii zonare în poziţie orizontală, cu un germene de cristalizare aşezat frontal, sau metoda topirii zonare în poziţie verticală, fără creuzet.

Una din cele mai importante operaţii pentru imprimarea unor caracteristici determinate unui material semiconductor o constituie *impurificarea controlată*. În consecinţă, aceasta este o aliere a materialului de bază cu o cantitate strict controlată de atomi străini donori sau acceptori de electroni, care se poate realiza fie direct în topitură, în timpul tragerii monocristalului, fie prin difuziune în stare solidă. Pe această cale se prepară joncţiunile *p-n*, atît de necesare în tehnica semiconductoarelor, pentru diferite dispozitive electronice: redresori, diode, tranzistori etc.

Semiconductorii au o deosebită importanţă practică, fiind utilizaţi în numeroase dispozitive electronice care cuprind diode, tranzistori, fotocelule etc. De exemplu:

Celule fotoconductive (fotorezistente) cu efect fotoelectric interior. Cristalele semiconductoare de germaniu, seleniu, sulfură de telur, plumb sau cadmiu (tabelul 7.3), montate într-un circuit electric (fig. 7.10), sub acţiunea radiaţiilor luminoase îşi micşorează rezistenţa, respectiv îşi măresc conductibilitatea.

Tabelul 7.3

Caracteristicile unor fotorezistențe.

Substanța fotosensibilă (fotocatodul)	Suprafața activă a fotocatodului, mm^2	Lungimea de undă maximă λ_{max}, μ	Rezistența de întuneric, Ω	Sensibilitatea integrală, $\mu A/lm$	Tensiunea maximă de lucru, V
Sulfură de plumb	4,7	2,1	10^4-10^5	500	15
Sulfură de bismut	121	0,7	10^5-10^7	1000	50
Sulfură de cadmiu (policristalină)	25,2	0,6	10^7	3000	400

Celulele detectoare de radiații infraroșii. Semiconductorii constituiți din săruri de plumb: PbS, PbSe și PbTe se remarcă prin a fi cei mai rapizi și mai sensibili detectori de radiații infraroșii într-o anumită regiune a spectrului:

	Zona
PbS	1—5 μ
PbTe	2—5,5 μ
PbSe	3—7 μ

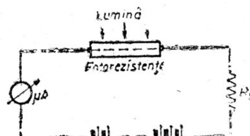


Fig. 7.10. Montarea unei fotorezistențe într-un circuit electric.

Celulele fotoconductive de CdS activat sînt de 20 000 de ori mai sensibile decît cele cu seleniu. Deși au inerție, se folosesc la lectura filmelor sonore.

Celule fotovoltaice sînt surse de energie care funcționează atunci cînd sînt luminate și au structură asemănătoare redresoarelor uscate. În prezent se cunosc celule fotovoltaice cu seleniu, sulfură de taliu sau sulfură de argint (tabelul 7.4).

Tabelul 7.4

Caracteristicile unor celule fotovoltaice.

Substanța fotosensibilă (fotocatodul)	Sensibilitatea integrală, $\mu A/lm$	Suprafața activă, cm^2	Lungimea de undă maximă, λ_{max}, μ	Rezistența interioară, Ω
Seleniu	250-500	10	0,55	10^3-$5\cdot10^4$
Sulfură de taliu	5000-6000	2	0,95	
Sulfură de argint	3500-4500	3	0,83	10^3-$2\cdot10^3$

O celulă cu seleniu (fig. 7.11) constă dintr-un suport, o placă de fier, cupru sau aluminiu, pe care s-a depus un strat de seleniu cristalin, acoperit cu o peliculă subțire și transparentă din aur sau argint. Celula se acoperă cu un lac higroscopic împotriva efectelor atmosferice sau mecanice.

Bateria solară este un dispozitiv semiconductor care transformă radiația solară în energie electrică prin efect fotovoltaic. De exemplu, avînd ca semiconductor o placă de siliciu care conține mici cantități de bor, spre a deveni semiconductor de tip *n*, se liagă în serie mai multe astfel de celule fotoelectrice și se obține o „baterie solară". Randamentul de

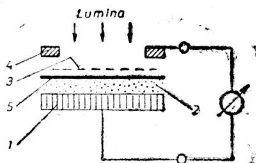


Fig. 7.11. Montaj cu celulă fotoelectrică cu seleniu:
1 — suport de fier; *2* — strat de seleniu; *3* — electrod metalic transparent; *4* — inel de contact; *5* — strat de baraj.

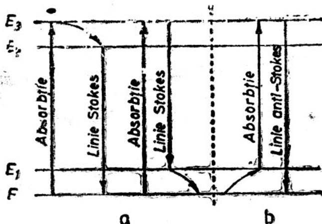


Fig. 7.12. Producerea fenomenului de luminescență prin tranziții radiative conform regulilor Stokes (*a*) și anti-Stokes (*b*).

conversie directă a luminii solare în curent electric este de 11%, adică de 15 ori mai mare decît al celui mai bun transformator de energie solară. Practic, într-o zi cu soare, fiecare m^2 de suprafață fotosensibilă generează circa 100 W energie electrică.

7.5. Cristale luminescente

Numeroase substanțe cristaline, mai ales de natură anorganică, prin excitare radiativă (radiații din domeniul vizibil, ultraviolet, roentgen, sau cu fluxuri de electroni) a atomilor și moleculele lor, la dezexcitare, emit lumină (radiații luminescente caracteristice).

În cazul acestui fenomen, pe cînd absorbția radiației de excitare se produce în toată masa substanței gazdă, actul de emisie al radiațiilor luminescente are loc numai în anumite formațiuni submicroscopice, în jurul atomilor de activator, numite *centre de emisie luminescentă*.

Fenomenul de luminescență (fluorescență) se produce la nivelul învelișului electronic al atomilor și în cadrul lui, un electron care a absorbit un foton și trece de pe nivelul fundamental (*F*) pe un nivel de excitare (E_3)- ca să revină la starea fundamentală, va trebui să elibereze energia absorbită (ΔE_{abs}), energie egală cu diferența dintre cele două nivele (fig. 7.12), sub forma unei radiații luminoase (ΔE_{em}). În felul acesta, luminescența apare ca un dublu proces de absorbție și emisie de energie radiantă. Deși gradul de transformare al energiei absorbite în emisie de lumină este foarte mare, deoarece o parte din energia de excitare se pierde pe cale neradiativă, din cauza mișcărilor vibraționale ale atomului sau moleculei din care face parte electronul excitat, în cele mai multe cazuri, energia emisă sub formă de radiație luminoasă va fi mai mică decît cea absorbită: $\Delta E_{abs} > \Delta E_{em}$. Ca rezultat, lungimea de undă a radiației emise prin luminescență va fi mai mare decît lungimea de undă a radiației absorbite *(regula lui Stokes)*. În cazuri extrem de rare, este posibil ca intreacțiunea dintre fotonul incident să aibă loc cu un electron aflat deja într-o stare excitată și atunci energia emisă va fi dată de suma energiei absorbite și a energiei nivelului pe care

s-a aflat electronul ; în consecinţă, lungimea de undă a radiaţiei emise prin luminescenţă va fi mai mică *(regula anti-Stokes)*.

Fenomenul de luminescenţă este strîns legat de structura cristalină a substanţei şi se produce la nivel atomic. Deoarece un cristal real nu prezintă un aranjament perfect regulat al particulelor constitutive în nodurile reţelei, aceasta va avea o serie de imperfecţiuni numite *defecte de reţea*, constînd din goluri (vacanţe anionice sau cationice), atomi interstiţiali sau prezenţa de atomi străini înglobaţi haotic, care în ultimă instanţă produc perturbări energetice, constituind puncte mai uşor excitabile. În fapt, tocmai lor li se datoreşte luminescenţa celor mai multe substanţe anorganice solide cristaline. Astfel de defecte poartă numele de *activatori* şi ei formează împreună cu substanţa gazdă cristalină un cuplu denumit *substanţă luminoforă*, capabilă să prezinte fenomenul de luminescenţă.

Mecanismul de luminescenţă (fluorescenţă). Pentru explicarea mecanismului de luminescenţă, în prezent se folosesc două modele :

— *modelul coordonatelor configuraţionale*, care se aplică luminoforilor nefotoconductori (ionici), cum sînt halogenurile alcaline, şi se referă la fenomenele ce au loc în centrul de luminescenţă, o regiune restrînsă în care există o competiţie pentru dominarea structurală între ionii cristalului gazdă şi ionul activator. Pe de o parte, ionul activator va determina o rearanjare a ionilor din reţeaua gazdă, în funcţie de sarcina, caracteristicile de legătură şi polarizabilitatea sa ; pe de altă parte, ionii reţelei cristaline din jurul activatorului, căutînd să-şi menţină configuraţia, vor exercita un efect perturbator asupra poziţiilor nivelelor energetice corespunzătoare activatorului. În acest caz, tranziţiile avînd loc într-un domeniu larg de energie, spectrul caracteristic nu este format din linii ci dintr-o bandă lată ;

— *modelul benzilor de energie* caută să explice luminescenţa unui cristal ca un tot întreg şi se aplică luminoforilor fotoconductori (covalenţi). Pornind de la modelul de benzi al cristalului (v. fizica semiconductorilor), la excitarea cu radiaţii UV sau catodice, are loc ridicarea unor electroni din banda de valenţă (BV) în banda de conducţie (BC) (fig. 7.13), cu o energie dată de lărgimea zonei interzise dintre cele două benzi permise.

Electronii şi golurile create în acest proces se deplasează liber în benzile permise, probabilitatea de recombinare directă a lor fiind neînsemnată. Totuşi, prezenţa defectelor de reţea (noduri vacante, atomi străini) în reţeaua gazdă, în urma perturbării acesteia, poate conduce la apariţia unor nivele electronice permise în zona interzisă şi anume în apropierea benzii de

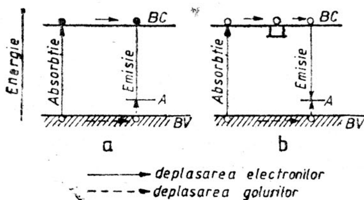


Fig. 7.13. Explicarea fenomenului de luminescenţă pe baza modelului benzilor de energie :
a — fluorescenţă ; *b* — fosforescenţă.

valență, cînd recombinarea electron-gol se manifestă prin *emisie fluorescentă.*

În particular, cînd electronii se găsesc în banda de conducție și sînt captați pe nivele situate în apropierea ei, tranziția directă de emisie fiind interzisă, nivelul va funcționa ca o capcană de electroni excitați, iar electronii nu pot reveni în starea fundamentală, decît după o reîntoarcere în banda de conducție, sub acțiunea unui impuls exterior și o recombinare pe nivelul activatorului, acest proces cu participarea capcanelor fiind propriu *fosforescenței.*

Fluorescența și fosforescența sînt aspecte ale aceluiași fenomen fizic, denumit *luminescență.*

În cadrul mecanismului de luminescență distingem trei faze succesive: excitarea (absorbția de energie), staționarea în starea excitată și emisia luminescentă, cea mai importantă fază, caracterizată, în special, de durata emisiei după încetarea excitării (fig. 7.14). Timpul măsurat de la încetarea excitării pînă la dispariția emisiei se numește *timp de stingere* și el variază în funcție de specia luminoforă, în limite foarte largi, de la 10^{-10} secunde la 10—12 ore.

Tipuri de fluorescență. În funcție de modul în care electronul excitat revine la nivelul fundamental, deosebim mai multe tipuri de fluorescență (fig. 7.15):

— *fluorescență simplă,* cu durata de emisie foarte scurtă (10^{-17}—10^{-4}s), cînd electronul excitat revine direct pe nivelul fundamental;

— *fluorescență de lungă durată* (10^{-4}—60 s), cînd electronul excitat revine mai întîi pe un nivel energetic intermediar (metastabil) și apoi pe cel fundamental;

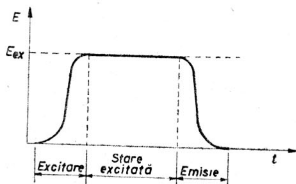


Fig. 7.14. Fazele mecanismului de luminescență.

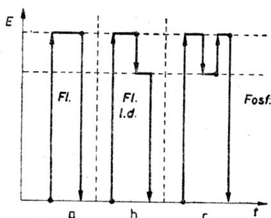


Fig. 7.15. Tipuri de fluorescență: *a* — simplă; *b* — de lungă durată; *c* — fosforescență.

— *fosforescență cu timp de stingere foarte lung* (peste 10 —12 ore), cînd electronul excitat revine pe un nivel energetic intermediar stabil și numai la un impuls energetic suplimentar care mai întîi îl readuce pe un nivel superior de excitare, suferă tranziția radiativă la nivelul fundamental. Dacă în fenomenul de fluorescență simplă și de lungă durată, numărul de particule excitate și dezexcitate variază exponențial și independent de temperatură, fosforescența crește cu ridicarea temperaturii și dispare la zero absolut.

Clasificarea luminescenței. În funcție de natura energiei de excitație, luminescența se poate clasifica în:

— *fotoluminescență*, fenomen produs de acțiunea excitantă a radiațiilor electromagnetice din spectrul vizibil sau ultraviolet. Fluorescența simplă de lungă durată și fosforescența sînt forme sub care se clasifică fotoluminescența în funcție de durata postluminescenței;

— *catodoluminescența*, fenomen în care agentul excitator îl constituie radiațiile catodice, respectiv fluxurile de electroni rapizi (tuburi catodice, ecrane TV etc.);

— *roentgenoluminescența*, fenomen de luminescență datorat acțiunii radiațiilor roentgen;

— *electroluminescența*, fenomen în care excitarea este produsă de un cîmp electric constant sau alternativ de joasă frecvență;

— *triboluminescența*, fenomen în care excitarea se produce prin frecarea, ruperea sau scuturarea unor cristale;

— *termoluminescența*, fenomen produs sub acțiunea radiațiilor calorice;

— *chimiluminescența*, fenomen de luminescență produs de energia degajată de unele reacții chimice, mai ales oxidarea lentă;

— *bioluminescența*, fenomen de luminescență rezultat în urma unor reacții de natură biologică, întîlnit mai ales în unele organisme vii (licurici, moluște, specii de pești, cefalopode etc.).

Eficiența luminoasă sau *randamentul de iluminare* (η_l) se folosește pentru aprecierea gradului de transformare al energiei absorbite în energie luminoasă emisă și se referă la valoarea fluxului emis (în lumeni) și puterea folosită efectiv (în wați).

Substanțele cristaline care la iradiere externă prezintă fenomenul de luminescență se numesc *luminofori*. În principiu, aceștia sînt constituiți dintr-o substanță cristalină de bază numită *gazdă* și din mici cantități de ioni străini numiți *activatori*. Cei mai importanți luminofori utilizați pot fi clasificați în: halogenuri neactivate (NaI și CsI), halogenuri monoactivate (cele alcaline cu Ag^+, Tl^+), halogenuri dublu activate, oxizi simpli (Al_2O_3, Y_2O_3), oxizi dubli (aluminați cu structură spinelică sau hexagonală), sulfuri sau seleniuri de zinc, cadmiu și altele (v. capitolul substanțe luminofore).

Principiul de funcționare a lămpilor fluorescente. În prezent, în tehnica iluminatului general se folosesc pe scară mare lămpi cu substanțe fluorescente, cu vapori de mercur de joasă sau de înaltă presiune.

Lămpile cu vapori de mercur de joasă presiune se compun dintr-un tub de sticlă pe pereții căruia s-a depus un strat subțire de substanță fotoluminescentă, umplut cu argon și vapori de mercur la presiune scăzută (fig. 7.16). La capete, tuburile au cîte o spirală de wolfram subțire (catod fierbinte) care prin încălzire furnizează o mare cantitate de electroni rapizi. Aceștia

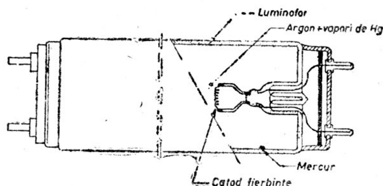


Fig. 7.16. Secţiune printr-o lampă cu vapori de mercur de joasă presiune (tub fluorescent).

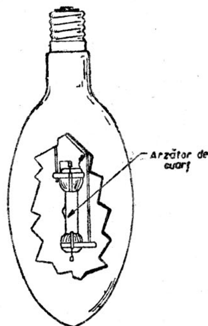


Fig. 7.17. Secţiune printr-o lampă cu vapori de mercur de presiune ridicată.

ionizează mediul, iar prin interacţiune cu atomii de mercur rezultă radiaţii ultraviolete, care, absorbite de stratul de luminofor, se transformă în lumină vizibilă.

Lămpile cu vapori de mercur la presiun ridicată se compun dintr-un arzător de cuarţ montat într-un balon de sticlă umplut cu azot la presiune redusă (fig. 7.17). În acest tip de lampă, descărcarea electrică se produce în vaporii de mercur, a căror presiune în timpul descărcării se poate ridica la 5—6 atm. În aceste condiţii, vaporii de mercur generează radiaţii ultraviolete şi radiaţii vizibile din regiunea verde şi albastră a spectrului. Depunînd pe pereţii interiori ai balonului un luminofor capabil să convertească componenta ultravioletă în lumină roşie vizibilă, din compunerea acesteia cu spectrul vizibil al mercurului (verde şi albastru) va rezulta o sursă de lumină albă.

7.6. Substanţe amorfe

În ultimele două decenii s-au obţinut o serie de materiale solide, amorfe, noi, cu calităţi deosebite, care deschid posibilităţi de utilizare dintre cele mai spectaculoase. În rîndul acestora, un loc aparte îl ocupă *sticlele metalice* şi *semiconductorii amorfi*.

Sticlele metalice sînt aliaje de metale constituite din agregate de atomi dispuse întîmplător, care pot fi răcite pînă la temperatura mediului ambiant, fără a cristaliza.

Deoarece atomii acestora sînt legaţi prin legături metalice cu rază mare de acţiune, ele au unele proprietăţi fizice surprinzătoare. În comparaţie cu oţelurile, au duritate relativ mare. De exemplu, sticlele metalice pe bază de fier sînt mai dure decît oţelurile obişnuite. Ele sînt deosebit de maleabile, în multe cazuri ductile şi bune conducătoare de electricitate. Din punct de vedere magnetic, întocmai ca şi substanţele cristaline, posedă o gamă largă de proprietăţi magnetice, fiind, în special, substanţe feromagnetice

moi. De aceea, benzile şi firele realizate din aceste materiale se magnetizează şi demagnetizează uşor, fiind caracterizate prin permeabilităţi înalte şi cîmpuri coercitive joase. Dintre ele, sticlele metalice de tipul $Pb_{80}Si_{20}$ sînt slab paramagnetice, cele de tipul Pd_{78} Si_{16} Cu_{6} sînt diamagnetice, iar cele de tipul Mn_{75} $P_{15}C_{10}$ antiferomagnetice. Curbele de magnetizare arată că sticlele magnetice prezintă o buclă de histerezis foarte îngustă, practic zero, indiferent de compoziţia lor, care se apropie mai mult de forma dreptunghiulară.

De asemenea, ele prezintă o magnetostricţiune aproape nulă. Rezistivitatea lor creşte foarte mult la temperaturi joase *(efectul Kondo)*, iar valoarea minimă a rezistivităţii apare sub temperatura de ordonare magnetică. Faţă de agenţii chimici se comportă ca substanţe puternic anticorosive.

Deşi sînt mai puţin elastice decît sticla obişnuită, sticlele metalice nu sînt aşa de fragile şi pot fi deformate plastic. Spre deosebire de materialele amorfe nemetalice care prezintă densităţi cu circa 15% mai mici decît ale stării cristaline, majoritatea sticlelor metalice au densităţi cu numai 1—2% mai mici decît ale fazei cristaline corespunzătoare. Prin laminare la rece sau prin iradiere cu particule accelerate, în sticlele metalice nu apar defecte de tipul vacanţelor.

Ruperea lor la întindere atestă faptul că au o structură de tip „congelată", în zona de deformare curgerea plastică a sticlelor metalice fiind însoţită de regrupări ale atomilor, întocmai ca în cazul curgerii vîscoase a lichidelor. Sticlele metalice pe bază de fier, cobalt, mangan, molibden şi crom, prin îmbătrînire îşi pierd ductibilitatea, devenind fragile înainte de începerea cristalizării, spre deosebire de sticlele de nichel, paladiu şi platină, care rămîn ductile.

Unele sticle metalice, cum sînt cele pe bază de paladiu-siliciu-argint, atenuează foarte puţin undele acustice.

Sticlele metalice se remarcă printr-o plasticitate mult mai mare decît a metalelor obişnuite, benzile de sticlă metalică putînd fi uşor îndoite fără a se rupe, ele rezistînd la eforturi de circa $1{,}75 \cdot 10^9$ N/m², cum este cazul sticlelor de tipul paladiu-siliciu-cupru. Practic, sticlele metalice se află printre materialele cele mai rezistente de care dispune tehnica contemporană. În tabelul 7.5 se prezintă cîteva exemple de sticle metalice şi unele proprietăţi mecanice caracteristice. Datorită proprietăţilor remarcabile pe care le prezintă sticlele metalice, se întrezăresc de pe acum aplicaţii tehnologice superioare metalelor obişnuite. În particular, cele maleabile şi cu rezistenţă mare pot fi folosite sub formă de fire pentru inserţii în anvelopele autovehiculelor, în curelele de transmisie etc., cele cu rezistenţă şi duritate mare la confecţionarea dispozitivelor de tăiat, iar cele care atenuează foarte puţin undele acustice, la construirea de linii de întîrziere şi oscilatori mecanici.

Fiind materiale magnetice moi dar cu rezistentă mecanică mare, sticlele metalice se pot utiliza la construirea de transformatoare, amplificatoare magnetice, capuri de înregistrare magnetică, iar datorită faptului că posedă bucle histerezis dreptunghiulare, se pot utiliza la construirea întrerupătoarelor bistabile şi a elementelor de memorii magnetice.

Metodele de obţinere a sticlelor metalice constau din tehnologii care asigură viteze foarte mari de răcire a metalelor topite. În special se folosesc-

Tabelul 7.5

Exemple de sticle metalice şi unele proprietăţi mecanice caracteristice.

Sticla metalică	Temperatura de trecere la faza sticloasă T_S (K)	Modul de elasticitate, E (GN/m2)	Rezistența la rupere, σ_f (GN/m2)	Duritatea Vickers, H_V (GN/m2)
$Fe_{72}Cr_8P_{13}C_7$	—	—	3,85	8,60
$Fe_{80}P_{13}C_7$	700	124,0	3,10	7,60
$Pd_{80}Si_{20}$	650	68,0	1,36	3,25
$Pd_{77}Cu_6Si_{17}$	636	92,9	1,60	4,55
$(Pd_8Ni_2)_{80}P_{20}$	590	93,5	1,60	4,52
$(Pt_8Ni_2)_{80}P_{20}$	483	96,1	1,90	4,08
$Cu_{57}Zr_{43}$	740	76,0	2,0	5,40

te injectarea unui jet de metal topit în apă, sau tragerea topiturii printr-un capilar de cuarţ aflat în apă.

Semiconductorii amorfi deşi au structură electronică asemănătoare cu a cristalelor, în multe procese se comportă diferit, deoarece mobilităţile purtătorilor de sarcină sînt mult mai mici în substanţele amorfe decît în cele cristaline. Practic se folosesc straturi subţiri amorfe de siliciu sau germaniu dopate cu impurităţi pentru realizarea de joncţiuni $p-n$.

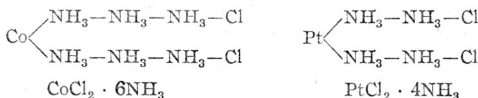
8. Capacitatea metalelor de a forma combinații complexe

Metalele, în particular ionii lor în diferite stări de oxidare, au capacitatea de a forma combinații complexe (compuși coordinativi), această tendință fiind mai accentuată la metalele tranziționale din blocurile *d* și 5*f* (actinoide).

Complecșii clasici sînt combinații de ordin superior, ionogeni: $K_3[Fe(CN)_6]$; $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ etc. sau de tip neelectrolit: $[Co(NO_3)_3(NH_3)_3]$, $[CrCl_3(NH_3)_3]$ etc. Cei ionogeni sînt formați dintr-o *sferă de coordinare* de tip *cation complex* ($[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$) sau *anion complex* ($[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[PtCl_6]^{2-}$ etc.) și o sferă de ionizare formată din ioni simpli sau complecși, legați prin electrovalențe de prima.

La complecșii de tip neelectrolit, întreaga moleculă aparține sferei de coordinare.

La început, B l o m s t r a n d (1869) a propus pentru aminele de cobalt (II) și platină (II) o structură plană, liniară, asemănătoare cu a moleculelor organice:



După o serie de tatonări și formulări date de J ő r g e n s e n, în spiritul teoriei clasice a valenței, W e r n e r (1893) a elaborat teoria coordinației, emițînd două postulate fundamentale, prin care se lărgește noțiunea de valență cu cea de valență secundară și se introduc pentru prima dată, în chimia anorganică, reprezentările spațiale.

8.1. Teoria coordinației a lui Werner. Sfera și numărul de coordinare

Teoria coordinației a lui Werner. Conform primului postulat, în formarea combinațiilor complexe, unii atomi posedă, pe lîngă valențe principale (normale), și valențe secundare (reziduale) (fig. 8.1).

După cel de al doilea postulat, legăturile de valență principale și secundare sînt dirijate în spațiu, admițîndu-se pentru prima dată un model structural steric, profund diferit de cel plan (fig. 8.2). Grație acestui postulat, a fost posibilă explicarea a numeroase proprietăți cum sînt cele de izomerie geometrică și optică, frecvent întîlnite la combinațiile complexe.

Privită retrospectiv, teoria coordinației, fundamentată de Werner, ne uimește prin ingeniozitatea și puterea de previziune, fapt care i-a permis să reziste de-a lungul timpului, fiind capabilă să explice în mod convingător formarea, existența și unele proprietăți fizico-chimice ale combinațiilor complexe.

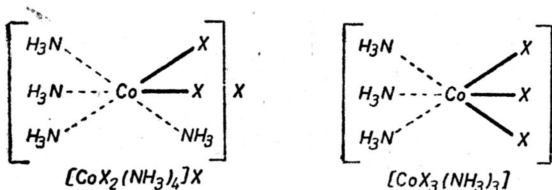


Fig. 8.1. Structuri de combinații complexe conținînd valențe principale (———) și valențe secundare (. . . .).

Sfera de coordinare, delimitată prin paranteze pătrate, cuprinde un atom sau ion metalic central, denumit *generator de complex*, înconjurat (coordinat) de un număr bine definit de ioni sau molecule, cunoscute sub numele de *liganzi*. De exemplu: $Ni^0(CO)_4$, $[Co^{3+}(NH_3)_6]Cl_3$, $K_4[Fe^{2+}(CN)_6]$ etc.

Din punct de vedere electric, sfera de coordinare poate fi:

— *cation:* $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ etc.;

— *anion:* $[Co(NO_2)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[PtCl_6]^{2-}$ etc.;

— *neutră:* $[CrCl_3(NH_3)_3]$, $[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$, $Ni(CO)_4$ etc.

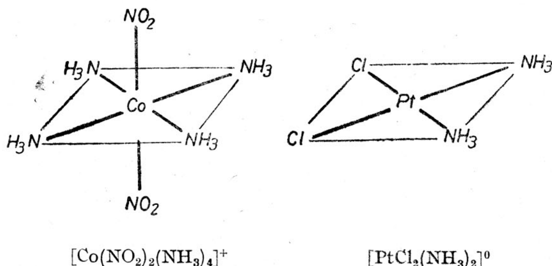
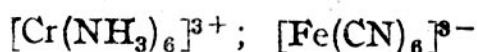


Fig. 8.2. Exemple de structuri ale unor ioni complecși.

Sarcina ei este dată de suma algebrică a sarcinilor electrice ale ionului central și ale liganzilor:


$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$; $[Fe(CN)_6]^{3-}$

$3\oplus + (6 \times 0) = 3\oplus; 3\oplus + (-1 \times 6) = 3\ominus$

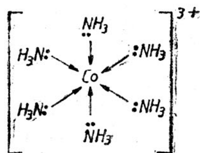
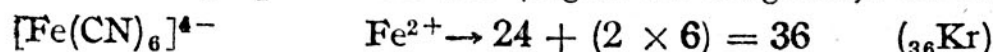
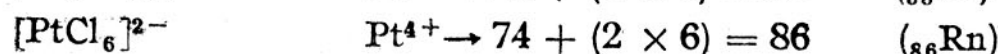


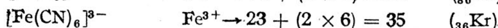
Fig. 8.3. Formarea legăturilor coordinative în ionul complex de $[Co(NH_3)_6]^{3+}$.

Pentru a pune de acord teoria coordinației a lui Werner cu noțiunea de valență secundară, L e w i s (1916) presupune că fiecare ligand cedează ionului central o pereche de electroni, realizînd o legătură coordinativă (dativă) M ← L (fig. 8.3).

Ionii generatori de complecși, prin acceptarea de perechi de electroni de la liganzi, tind să realizeze configurația electronică a gazului rar următor, sau să se apropie de aceasta *(regula lui Sidgwick)*. De exemplu:


$[Fe(CN)_6]^{4-}$ $Fe^{2+} \rightarrow 24 + (2 \times 6) = 36$ $(_{36}Kr)$


$[PtCl_6]^{2-}$ $Pt^{4+} \rightarrow 74 + (2 \times 6) = 86$ $(_{86}Rn)$


$[Fe(CN)_6]^{3-}$ $Fe^{3+} \rightarrow 23 + (2 \times 6) = 35$ $(_{36}Kr)$

Pentru dovedirea existenței ionilor complecși în soluție, W e r n e r și M i o l a t i au utilizat metoda conductometrică. Măsurînd conductibilitățile electrice molare la o familie de ammine de cobalt (III), s-a construit curba în funcție de numărul ionilor din soluție (fig. 8.4). O altă cale simplă,

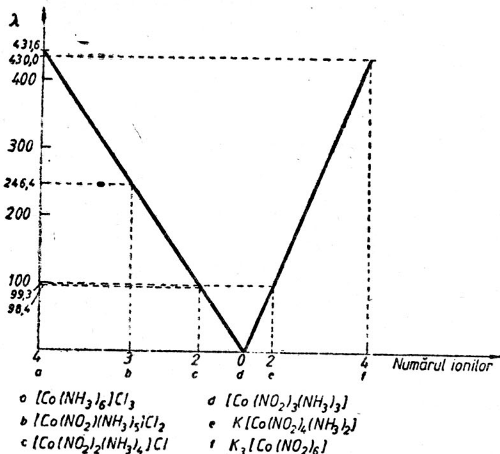


Fig. 8.4. Variația conductibilităților molare ale unor soluții de ammine complexe de cobalt (III), în funcție de numărul ionilor prezenți în soluție.

de dovedire a existenței ionilor complecși clasici, sînt reacțiile de dublu schimb. Astfel, prin tratarea $K_2[PtCl_6]$ cu ioni de argint, nu are loc precipitarea ionilor de clor :



$$K_2[PtCl_6] + 2AgNO_3 = Ag_2[PtCl_6] + 2KNO_3$$

În prezent, se folosesc metode moderne de investigare cum sînt : spectrometria în UV, în IR, de radiații X, RES, RMN, determinarea de greutăți moleculare, de momente magnetice, metoda atomilor marcați și altele.

Numărul de coordinare se referă la numărul de atomi donori, prin care unul sau mai mulți liganzi se pot lega direct de ionul sau atomul central din sfera de coordinare a unei combinații complexe. El depinde în principal de natura ionului central și a liganzilor, precum și de o serie de factori cum sînt : temperatura, *p*H-ul, concentrația, natura dizolvantului și alții. Unii ioni metalici pot să prezinte mai multe numere de coordinare pentru o stare de oxidare dată, iar pentru același număr de coordinare pot să adopte uneori mai multe tipuri de configurații spațiale. De exemplu, spre deosebire de cobaltul (III), care apare numai hexacoordinat în toți complecșii săi, nichelul (II), în funcție de natura ligandului, poate forma complecșii hexacoordinați cu structură octaedrică, pentacoordinați cu structură de piramidă tetragonală sau tetracoordinați cu structură tetraedrică, uneori chiar plan-pătrată.

Numerele de coordinare pot lua valori de la 2—12, cele mai frecvente fiind 6 și 4.

Numărul de coordinare 2 este caracteristic ionilor centrali cu rază și sarcină mică, avînd structură electronică $(n-1)d^{10}$, cum sînt cei de cupru (I), argint (I), aur (I), mercur (I) și (II). Lui îi corespunde o structură spațială liniară (digonală), cu două legături opuse, formate prin hibridizări de tip *sp*, *ds*, *dp*, *sf* sau *df* (fig. 8.5). Dintre complecșii de acest gen, se menționează :

— diamminele : $[Cu(NH_3)_2]X$; X = Br, I, SCN ; $[Ag(NH_3)_2]OH$ și $[Hg(NH_3)_2]X_2$; X = Cl, Br, I ;

— dicianocomplecșii : $M[Ag(CN)_2]$; $M[Au(CN)_2]$; M = Na, K.

Numărul de coordinare 3 este foarte rar întîlnit la combinațiile complexe. Prin hibridizări sp^2, d^2s sau dp^2, se realizează structuri plane, trigonale, care închid, între legături, unghiuri de 120°, uneori aceste structuri fiind piramidal-trigonale, în urma unor hibridizări p^3 sau f^3 (fig. 8.6). Numărul de coordinare 3 este caracteristic halogenurilor și pseudohalogenurilor complexe de cupru (I), argint (I), zinc (II), cadmiu (II) și mercur (II) în soluții apoase de săruri alcaline :

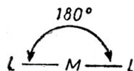
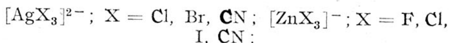


Fig. 8.5. Structură digonală corespunzătoare numărului de coordinare doi.



$[AgX_3]^{2-}$; X = Cl, Br, CN ; $[ZnX_3]^-$; X = F, Cl, I, CN ;



$[CdX_3]^-$ și $[HgX_3]^-$; X = Cl, Br, I, CN.

Numărul de coordinare 4 este foarte des întîlnit, în special, la complecșii metalelor tranziționale. În funcție

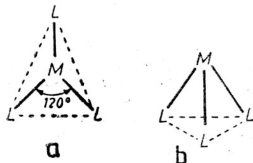


Fig. 8.6. Structuri spațiale corespunzătoare numărului de coordinare trei:
a — plan-trigonală; b — bipiramidal-trigonală.

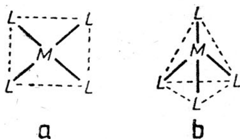


Fig. 8.7. Structuri spațiale corespunzătoare numărului de coordinare patru:
a — plan-pătrată; b — tetraedrică.

de structura electronică a ionului central și de tipul de hibridizare, lui îi corespund două tipuri de structuri spațiale (fig. 8.7):

— *structura plan-pătrată,* care se realizează în cazul ionilor centrali cu structură electronică d^8 prin hibridizări dsp^2.

Ea este caracteristică complecșilor de nichel (II), paladiu (II), platină (II) și aur (III): $M_2[Ni(CN)_4]$;M = Na, K, $M_2[PdX_4]$; X = Cl, Br; $K_2[Pd(CN)_4]$; $M_2[PtX_4]$; X = Cl, Br, I, SCN, CN, iar M = Na, Rb, Cs, NH_4; $M[AuCl_4]$; M = Li, Na, K, Cs, NH_4, Ag;

— *structura tetraedrică,* care se realizează în cazul ionilor centrali cu structură electronică d^{10}, prin hibridizări sp^3, d^3s, sau sf^3, de exemplu în cazul complecșilor de fier (II), cobalt (II), zinc (II), cadmiu (II), mercur (II) etc: $(Et_2N)_2[FeCl_4]$; $(Et_2N)_2[Fe(CN)_4]$; $M^I_2[Co(NCS)_4]$; $M^I_2[Co(NO_3)_4r]$ $K^2[Zn(CN)_4]$; $K_2[Cd(CN)_4]$; $K_2[Hg(CN)_4)]$; $K_2[Hg(SCN)_4]$ etc.

Numărul de coordinare 5 este relativ rar întîlnit și lui îi corespund două structuri spațiale (fig. 8.8):

— *structura de bipiramidă trigonală,* cu hidridizare dsp^3 sau d^3sp ca în cazul unor metalcarbonili: $Fe(CO)_5$, $Ru(CO)_5$, $Os(CO)_5$;

— *structura de piramidă pătratică,* cu hibridizare d^4s sau d^2sp^2, ca în cazul $K_3[Co(CN)_5]$, $(NR_4)_2[RuCl_5]$, $(Et_2N)_2[InCl_5]$ etc.;

Numărul de coordinare 6 este cel mai răspîndit în majoritatea complecșilor clasici, care prezintă structură octaedrică (fig. 8.9), realizată prin hibridizare d^2sp^3, mai rar sp^3d^2 sau d^2sf^3.

Majoritatea metalelor tranziționale formează complecși cu simetrie octaedrică, în mod deosebit remarcîndu-se: cromul (II), fierul (II) și (III)

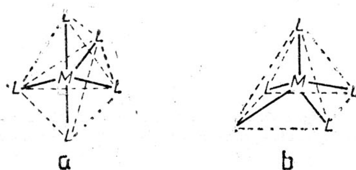


Fig. 8.8. Structuri spațiale corespunzătoare numărului de coordinare cinci:
a — bipiramidă trigonală; b — piramidă pătratică.



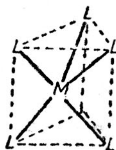
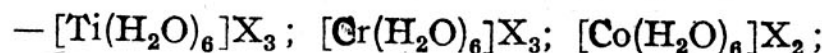
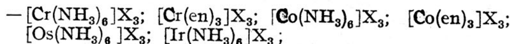
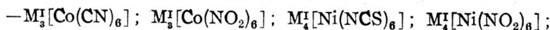


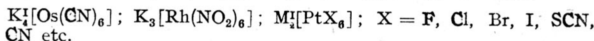
Fig. 8.9. Structuri spațiale corespunzătoare numărului de coordinare șase:
a **— octaedrică;** ***b*** **— prismă trigonală.**

cobaltul (II) și (III), nichelul (II), ruteniul (II), rodiul (III), iridiul (III), paladiul (IV) și platina (IV). Dintre complecșii octaedrici se menționează:


— $[Ti(H_2O)_6]X_3$; $[Cr(H_2O)_6]X_3$; $[Co(H_2O)_6]X_2$;


— $[Cr(NH_3)_6]X_3$; $[Cr(en)_3]X_3$; $[Co(NH_3)_6]X_3$; $[Co(en)_3]X_3$; $[Os(NH_3)_6]X_3$; $[Ir(NH_3)_6]X_3$;


— $M^I_3[Co(CN)_6]$; $M^I_3[Co(NO_2)_6]$; $M^I_4[Ni(NCS)_6]$; $M^I_4[Ni(NO_2)_6]$;

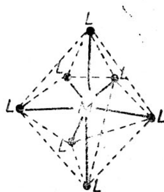

$K^I_4[Os(CN)_6]$; $K_3[Rh(NO_2)_6]$; $M^I_2[PtX_6]$; X = F, Cl, Br, I, SCN, CN etc.

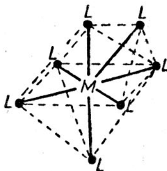
Numărul de coordinare 7, întîlnit la unii complecși de zirconiu (IV), hafniu (IV), niobiu (V), tantal (V), uraniu, neptuniu, și plutoniu (V), prezintă trei poliedre de coordinare (fig. 8.10):

— *bipiramidă pentagonală*, cu hibridizare d^3sp^3, ca în cazul $M^I_3[ZrF_7]$ și $M^I_3[HfF_7]$; M = Na, K, Rb, Cs, NH_4; $[Zr_4(OH)_6(CrO_4)_5(H_2O)_2]$ $M^I_3[UO_2F_5]$; $K_3[NpO_2F_5]$;

— *octaedru (mono)-piramidal*, cu hibridizare d^5sp, în complecșii: $K_3[NbOF_6]$ și $(NH_4)_3[NbOF_6]$;

— *prismă trigonală (mono)-piramidală*, d^4sp^2, în cazurile: $K_2[NbF_7]$, $K_2[TaF_7]$, $Rb_2[UF_7]$, $Rh_2[NpF_7]$, $Rb_2[PuF_7]$.





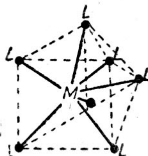


Fig. 8.10. Structuri spațiale corespunzătoare numărului de coordinare șapte:
a **— bipiramidă-pentagonală;** ***b*** **— octaedru(mono)piramidal;** ***c*** **— prismă trigonală(mono)-piramidală.**

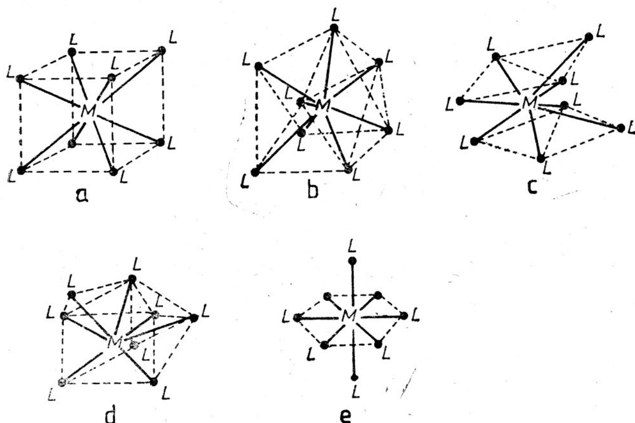
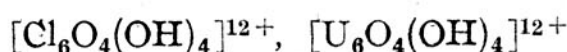


Fig. 8.11. Structuri spațiale corespunzătoare numărului de coordinare opt: *a* — **cubică;** *b* — **antiprismatică;** *c* — **prismatic-trigonală+*2*;** *d* — **dodecaedrică;** *e* — **piramidal-hexagonală.**

Numărul de coordinare 8, întîlnit la peste o treime din elemente, în minerale, aliaje și complecși. El poate determina cinci tipuri de poliedre de coordinare (fig. 8.11):

— *octacoordinanța cubică*, d^5sp^2, caracterizează compușii de tip cușcă, în particular clusterii: $[W_6Cl_8]^{4+}$, $[Mo_6Cl_8]^{4+}$ sau compușii de tip:



$$[Cl_6O_4(OH)_4]^{12+},\ [U_6O_4(OH)_4]^{12+}$$

— *octacoordinanța antiprismatică*, d^4sp^3, este prezentă în cazul complecșilor cu liganzi monodentați: $[M(H_2O)_8]O_2$; M = Ca, Sr, Ba; $Cu_2[ZrF_8]$; $Na_3[TaF_8]$; $K_2[ReF_8]$; $(NH_4)_4[UF_8]$, $(NH_4)_4[AnF_8]$; An = Pa, Am, Np, Pu; $H_4[Mo(CN)_8]$. $6H_2O$; $H_4[W(CN)_8] \cdot 6H_2O$ la β-dicetone; $[Y(acac)_3(H_2O)_2]$; $[M(acac)_4]$; M = Zr, Hf, Th, U și la complecșii oligonucleari cum sînt: $[Zr(H_2O)_4(OH)_2]_4Cl_8 \cdot 12H_2O$, $[Hf(H_2O)_4(OH)_2]_4Cl_8 \cdot 12H_2O$;

— *octacoordinanța prismatic-trigonală +2*, cu hibridizare d^4sp^3, este prezentă la „criptații" metalelor alcaline cu diaminohexaeteri triciclici și la complexul de toriu: $K_4[Th(SO_4)_4(H_2O)_4]$;

— *octacoordinanța dodecaedrică*, d^4sp^3, este caracteristică mai ales complecșilor tetrakis-chelatici cu inele triatomice, tetraatomice, pentaatomice și hexaatomice, precum și chelaților cu liganzi polidentați.

De exemplu:

a) *chelați cu inele triatomice*; tetraperoxosăruri de tipul: $[M^{V}(O_2)_4]^{3-}$; M^{V} = Cr, V, Nb, Tc și $[M^{VI}(O_2)_4]^{2-}$; M^{VI} = Mo, W;

b) *chelați cu inele tetraatomice*: tetranitratocomplecșii de tipul: $Na_n[M(NO_3)_4]$; M = Hf, Mn, Fe, Co, Zn, Cd, Hg, Be, Al, Ni, Cu, Pd, lantanoide și $M[Au(NO_3)_4]$; M = K, Rb, Tl, NH_4;

c) *chelați cu inele pentaatomice*: tetraoxalatosărurile de tipul: $Na_4[M^{IV}(C_2O_4)_4]$; M^{IV} = = Zr, Hf, Th, U, Np;

d) *chelați cu inele hexaatomice*: complecși cu liganzi β-ceto-enolice, cum sînt hexaflouroacetilacetonat (hfacac) și trifluoracetil acetonat (tfacac): $Cs[Y(hfacac)_4]$; $NH_4[Pr(tfacac)_4]$;

e) *chelați cu liganzi polidentați*, de tipul celor cu complexonii: $K_2[M(nta)_2]$; M = Zr, Hf; $K_3[Ln(nta)_2]$; Ln = Y, Ce-Lu; sau cu criptații din grupa polieterilor macrociclici.

— *octacoordinanța bipiramidal-hexagonală*, $f^2d^3sp^2$, formează chelați cu inele triatomice, tetraatomice, pentaatomice și hexaatomice. De exemplu:

a) *chelați cu inele triatomice*: $[UO_2(O_2)_3]^{4-}$;

b) *chelați cu inele tetraatomice*: chelați care conțin oxoanioni: carbonat, azotat, acetat etc: $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ $[AnO_2(CH_3COO)_3]^-$; An = U, Np, Pu, Am; $[AnO_2(NO_3)_3]^-$; An = = U, Np, Pu, Am;

c) *chelați cu inele pentaatomice* rezultați prin tratarea sărurilor de uranil cu acid oxalic, cupferonul, 8-hidroxichinolină, tropeolină, de exemplu: $Na_4[UO_2(C_2O_4)_3]$, $Na[UO_2(cupferon)_3]$;

d) *chelați cu inele hexaatomice*, în cazul complecșilor cu acetilacetona, de exemplu: $K[UO_2(acac)_3]$ și al criptaților de metale alcaline cu dibenzo-18-coroană-6, care sînt coordinați hexagonal în plan, iar vîrfurile fixează două molecule de apă.

8.2. Liganzi

Liganzii sînt ioni sau molecule neutre conținînd unul sau mai mulți atomi coordinatori, atașați direct de un atom central, capabili de a ceda electroni acestui atom, care funcționează ca acceptor de electroni. Grupele conținînd mai mult de un atom coordinator se numesc *liganzi polidentați*, astfel că după numărul de atomi coordinatori, ei pot fi clasificați în liganzi monodentați, bidentați ș.a. În cazul cînd un ligand este atașat de un atom central prin doi sau mai mulți atomi coordinatori, el se numește *ligand chelatic*, iar cînd este atașat la mai mulți atomi centrali, el poartă numele de *grupă punte* (grupă de legătură).

Liganzii monodentați ocupă un singur punct coordinativ al complexului, iar atașarea de atomul central se face printr-un singur atom coordinator. Ei pot fi clasificați în:

— anioni monoatomici: F^-, Cl^-, Br^-, I^-, H^-;

— anioni poliatomici: CN^-, SCN^-, N_3^-, NO_2^-, NO_3^-, HO^-, NH_2^- etc;

— molecule neutre: H_2O, NH_3, N_2H_4, CO, py, *fosfină, uree, tiouree*, tributilfosfat (TBP) etc.

Gruparea NO_2^- funcționează ca ligand ambidentat, deoarece prezintă doi izomeri monovalenți:

— *forma nitro* ($-NO_2$), care coordinează la metale prin atomul de azot, imprimînd complecșilor culoarea galbenă, de exemplu: $[Co(NO_2)(NH_3)_5]^{2+}$;

— *forma nitrito* (—ONO) coordinînd la metale prin atomul de oxigen (—ONO), imprimînd complecșilor culoarea roșie, de exemplu: $[Co(ONO)(NH_3)_5]^{2+}$ fenomenul fiind cunoscut sub numele de *izomerie de legătură*.

Gruparea SCN^-, de asemenea, funcționează ambidentat, coordinînd la metale fie prin atomul de azot : **M—NCS**, fie prin atomul de sulf : M—SCN, de exemplu : $[Cr(NCS)(NH_3)_5]X_2$ și $NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$.

Apa, ca ligand monodentat, generează complecși omogeni denumiți *aquasăruri* sau participă alături de alți liganzi la formarea de complecși micști.

La metalele de tip *s* și *p*, tendința de formare a aquasărurilor este foarte redusă. Prin spectroscopie RMN s-a demonstrat existența în soluțiile apoase a ionilor : $[Be(H_2O)_4]^{2+}$, $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ și $[Ga(H_2O)_6]^{3+}$. În stare solidă ionii de calciu, stronțiu și bariu formează octahidrați de tipul $[M(H_2O)_8](OH)_2$ și octaaquaperoxizi $[M(H_2O)_8]O_2$ cu simetrie antiprismatică. Soluțiile clorhidrice de diclorură de beriliu separă cristale monocline, incolore de $[Be(H_2O)_4]Cl_2$, iar tetracloroplatinatul de sodiu separă un compus de forma $[Na(H_2O)_3]_2[PtCl_4]$, un rar exemplu de cation alcalin hidratat într-o sare.

Metalele tranziționale de tip *d* și *f* formează cu multă ușurință aquaioni cum sînt :

— $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, $[V(H_2O)_6]^{3+}$, $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ de culoare verde ; $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ roz, $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ albastru etc. De asemenea, au fost separați aquacomplecși omogeni în stare solidă. Cei mai importanți pot fi clasificați în :

— $[M^{n+}(H_2O)_6]X_n$, unde $M^{n+} = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Cr^{3+}, Rh^{3+}, Ir^{3+} \ldots$ iar X = F, Cl, Br, I, $NO_3 \ldots$

— $[M^{n+}(H_2O)_4]X_n$, unde $M^{n+} = Ni^{2+}, Pd^{2+}, Cu^{2+}$

Se cunosc numeroase clase de complecși micști cu amine și liganzi anionici, ca de exemplu : aquapentaammine $[Co(NH_3)_5(H_2O)]X_3$, diaquatetraammine $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]X_3$, triaquatriammine $[Co(NH_3)_3(H_2O)_3]X_3$ ș.a. Unii aquacomplecși de metale tranziționale (Ti, Cr, Co), în soluții apoase, prezintă fenomenul de *izomerie de hidratare.*

Amoniacul ca ligand monodentat coordinează la ionii metalici, generînd complecși omogeni denumiți *ammine,* iar alături de alți liganzi poate participa la formarea unor complecși micști. Cele mai importante ammine complexe se pot clasifica în :

— *diammine* de tipul $[M^{n+}(NH_3)_2]X_n$, unde $M^{n+} = Ni^{2+}, Cu^+, Ag^+, Hg^{2+}$, iar X = Cl, Br, uneori I, OH, N_3 ;

— *tetraammine* de tipul $[M^{n+}(NH_3)_4]X_n$, unde $M^{n+} = Ti^{2+}, Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Cu^{2+}, Au^{3+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}$, iar X variază în funcție de atomul central, în general fiind ion de halogen, NO_2^-, NO_3^- etc ;

— *hexaammine* de tipul $[M^{n+}(NH_3)_6]X_n$, unde $M^{n+} = Sc^{3+}, Ti^{3+}, V^{3+}, Cr^{2+}, Cr^{3+}, Mo^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Co^{3+}, Ni^{2+}, Ru^{3+}, Rh^{3+}, Ir^{3+}, Pt^{4+}, Zn^{2+}$.

Liganzii polidentați pot fi de natură anorganică, dar mai ales organică, iar după numărul de atomi coordinatori, pot fi : bi-, tri-, tetra-, penta,- hexa-, hepta-, octa-, sau decadentați. Cei mai importanți liganzi polidentați sînt :

Liganzii bidentați anorganici : CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, O_2^{2-}, NO_3^- și NO_2^-. În anumite condiții ei pot funcționa ca monodentați. În particular, ionul azotat NO_3^- se fixează chelatic la ionul metalic central, închizînd inelele

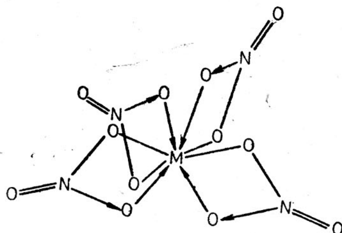


Fig. 8.12. Structura tetrakis-chelaţilor [illegible] metalici de tipul: $[M^{IV}(NO_3)_4]$, unde M^{IV} = Ti, Zr,Hf, Pu.

heteroatomice (fig. 8.12), ca în cazul chelaţilor de tip: $[M^{II}(NO_3)_4]^{2-}$; M^{II} = Co, Ni, Cu, Zn etc; $[M^{III}(NO_3)_4]^-$; M^{III} = Al, Fe, Co, Au; $[M^{IV}(NO_3)_4]$; M^{IV} = Ti, Zr, Hf, Pu şi $[MO_2(CO_3)_3]^{4-}$; M = U, Np, Pu.

Liganzii bidentaţi organici pot fi: acizi monocarboxilici (acidul acetic, propionic), acizii dicarboxilici (acidul oxalic, malonic), hidroxoacizii (acidul glicolic, lactic), acizi fenolici (acidul salicilic), aminoacizi şi alţii (fig. 8.13):

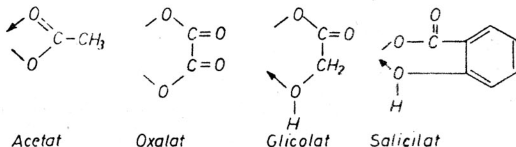
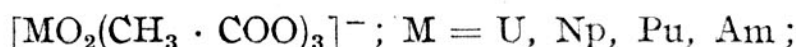


Fig. 8.13. Exemple de liganzi organici bidentaţi.

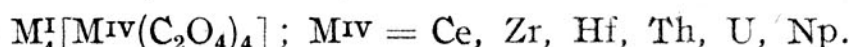
Dintre complecşi se menţionează cei cu acidul acetic şi cu acidul oxalic:



$$[M(CH_3 \cdot COO)_4]: M = Ce, Zr, Th, U;$$



$$[MO_2(CH_3 \cdot COO)_3]^-; M = U, Np, Pu, Am;$$



$$M^I_4[M^{IV}(C_2O_4)_4]; M^{IV} = Ce, Zr, Hf, Th, U, Np.$$

— α-Dioximele în special glioxima (H_2diox) şi dimetilglioxima (H_2dmg) generează liganzi bidentaţi care coordinează prin atomii de azot (fig. 8.14), rezultînd chelaţi cum sînt cei de tipul: $[M(Hdiox)_2]$; M = = Ni, Co, Fe, Cu, Pt, Pd, Mn, Zn, Rh.

Bis-dimetilglioxima de nichel (II) $[Ni(Hdmg)_2]$ are structura prezentată în figura 8.15.

De asemenea, β-dicetonele generează liganzi bidentaţi care coordinează prin atomii de oxigen (fig. 8.16), rezultînd chelaţi ca de exemplu: $[Co(acac)_2(NO_2)_2]^-$.

Aproape toate aminele organice pot funcţiona ca liganzi bidentaţi. Dintre diaminele alifatice (fig. 8.17) se remarcă etilendiamina (en), care este un agent ideal de chelare. De exemplu, în cazul cobaltului cele mai importante etilendiamine sînt de forma: $[Co(en)_3]X_3$, unde X = OH, F,Cl,

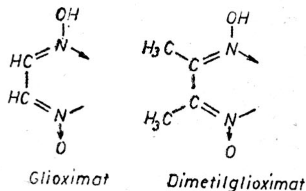


Fig. 8.14. Exemple de liganzi ai α-dioximelor.

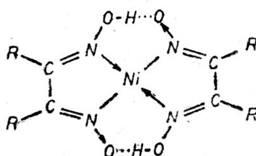
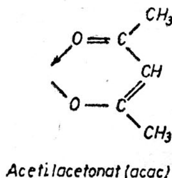
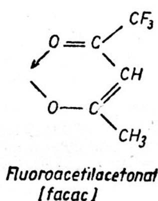
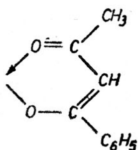


Fig. 8.15. Structura dimetilglioximatului de nichel; R = CH_3







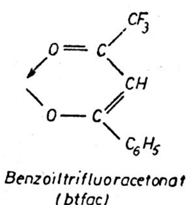
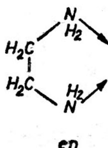


Fig. 8.16. Exemple de liganzi ai β-dicetonelor alifatice şi arilice.



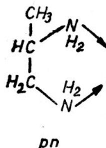


Fig. 8.17. Exemple de liganzi bidentaţi ai diaminelor organice alifatice.

Br, I, NO_2, NO_3, ClO_4, CNS, IO_4, CN, ş.a. la sinteza şi studiul cărora G. S p a c u şi colab. şi-au adus o însemnată contribuţie. Dintre diaminele heterociclice, cele mai importante generatoare de chelaţi sînt:

α, α'-dipiridilul (dpy) şi 1,10-fenantrolina (phen), care formează 1—3 cicluri pentaatomice hidratate cu ionii metalelor tranziţionale $3d^5—3d^{10}$ şi $4d^5—4d^{10}$ (fig. 8.18), rezultînd compuşi cum sînt: $[M(dpy)_2]^{2+}$; M = Cu, Zn, Cd, Ni; *cis*-$[CoCl_2(dpy)_2]X$; X = Cl, I; $[Co(NO_2)_2(phen)_2]NO_3$; $[CoCl_2(phen)_2]X$; X = Cl, Br, I, ClO_4, NO_3 etc.

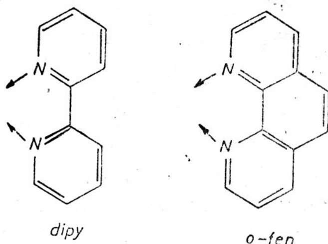


Fig. 8.18. Exemple de liganzi bidentaţi ai diaminelor organice heterociclice.

Liganzii tetradentaţi pot fi omogeni cînd atomii donori sînt de aceeaşi specie şi micşti cînd sînt de specii diferite. Principalii generatori de liganzi omogeni sînt tetraaminele liniare, tetraaminele ciclice, bis-*bazele Schiff* şi altele, care se fixează la atomul central prin 4 atomi de azot (fig. 8.19). De exemplu:

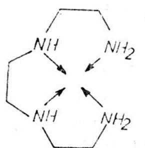
— trietilentetraamina:
(trien) ~ $H_2N-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH_2$
formează complecşi cum este $[Co(trien)X_2]^+$;

— cyclamul ~1,4,8,11-tetraazociclotetradecan generează complecşi cu configuraţie geometrică *trans*, de exemplu:

trans—$[Co(cyclam)X_2]^+$; X = Cl, Br, NO_2, NCS

— bis-*bazele Schiff* tetradentate omogene rezultă prin condensarea a două molecule de aldehidă cu o diamină (fig. 8.20).

Principalii generatori de liganzi tetradentaţi micşti sînt substanţe din grupa complexonilor şi bis-baze Schiff. De exemplu: acidul nitriltriacetic (H_3nta) sau complexon I (trilon), aflat în soluţie în formă betainică, coordinează la ionii metalici prin atomul de azot şi trei atomi de oxigen



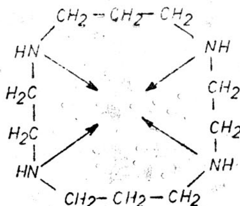
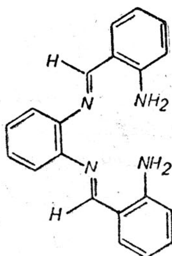
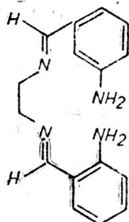


Fig. 8.19. Liganzi tetradentaţi din grupa tetraaminelor liniare şi ciclice.



Biquin-phen



Biquin-en

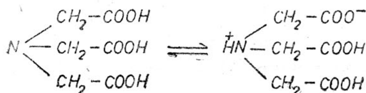
Fig. 8.20. Structura unor bis-baze Schiff omogene.

carboxilici, închizînd inele pentaatomice (fig. 8.21), cînd rezultă complecși de tipul $[M^{II}(nta)]^-$; M^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb sau de tipul $[M^{III}(nta)_2]^{3-}$ în cazul lantanoidelor și actinoidelor;

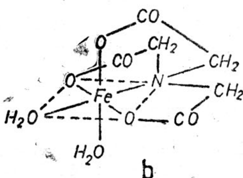
— bis-*bazele Schiff* tetradentate mixte rezultă prin condensarea oxialdehidelor și oxicetonelor cu diamine alifatice. De exemplu, folosind baza Schiff etilendiimino-bis-acetilacetona (H_2ec) rezultată prin condensarea etilendiaminei cu acetilacetona (fig. 8.22) se obțin chelați ai cobaltului de tipul:



$[Co(ec)(o\text{-anisidină})_2]X$; $[Co(ec)(ureea)_2]X$ și alții.



a



b

Fig. 8.21. Acidul nitrilotriacetic:
a — în echilibru cu forma betainică; *b* — într-un complex chelatic cu fierul (II).

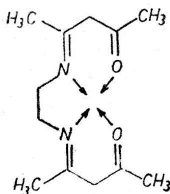


Fig. 8.22. Structura bis-bazei Schiff H_2ec.

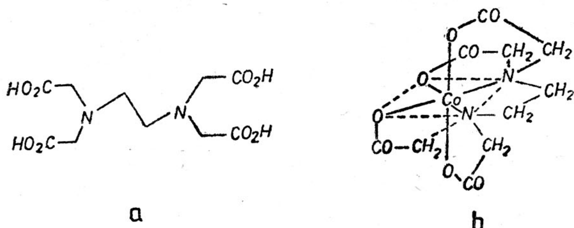


Fig. 8.23. Structura acidului etilendiamintetraacetic (*a*) **și a chelatului de cobalt (III)** (*b*)

Liganzii hexadentați sînt generați de substanțe din grupa complexonilor, polieterilor macrociclici, baze Schiff și altele. De exemplu:

— acidul etilendiamintetraacetic (H_4edta) complexon II (trilon B) formează chelați de tip $[M^{III}(edta)]^-$. Structura chelatului de cobalt (III) este dată în figura 8.23;

— *polieterii macrociclici hexadentați,* (fig. 8.24) coordinează în special metalele alcaline, hexagonal planar (v. fig. 9.2).

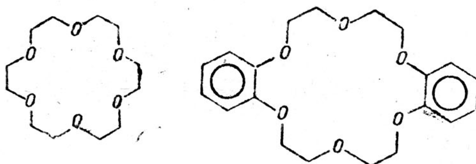
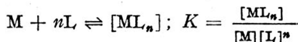


Fig. 8.24. Exemple de polieteri macrociclici hexadentați.

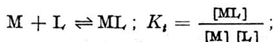
8.3. Formarea și stabilitatea combinațiilor complexe

Criteriul fundamental de apreciere a stabilității termodinamice a complecșilor îl constituie determinarea constantei de echilibru a reacției de formare, denumită *constantă de stabilitate* (K)

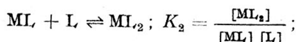


$$M + nL \rightleftharpoons [ML_n]\,;\; K = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

De fapt, în cazul complecșilor aflați în soluție, unde se produc o serie de reacții în trepte, valoarea constantei de stabilitate totală (K_t) este dată de produsul constantelor de echilibru ale acestor reacții:

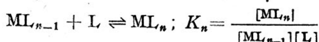


$$M + L \rightleftharpoons ML\,;\; K_t = \frac{[ML]}{[M]\,[L]}\,;$$



$$ML + L \rightleftharpoons ML_2;\ K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]};$$

$$\vdots \qquad\qquad \vdots$$



$$ML_{n-1} + L \rightleftharpoons ML_n;\ K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}$$

$$K_t = K_1 \cdot K_2 \ldots K_n$$

Inversul constantei de stabilitate, care se referă la procesul de disociere a complecşilor, se numeşte *constantă de nestabilitate* (K_i) şi se notează cu β:

$$K_i = \beta = 1/K_t$$

În tabelul 8.1 sînt trecute valorile constantelor de stabilitate ale unor ioni complecşi.

8.4. Capacitatea ionilor metalici de a forma complecşi

Deşi majoritatea ionilor metalici pot participa la formarea de combinaţii complexe de tip clasic sau de chelaţi, există deosebiri esenţiale în funcţie de structura electronică, de raza şi sarcina lor:

— cationii metalelor de tip *s* (cu excepţia Li^+ şi Be^{2+}) manifestă cea mai scăzută capacitate de a forma complecşi clasici. În schimb ei pot genera chelaţi cu liganzii polidentaţi, cu mai mult de 4 atomi donori, cum sînt cei din grupa complexonilor, dar mai ales cu macrociclurile naturale sau artificiale, formînd „criptaţi";

— cationii metalelor de tip *p* (perioadele 4—6) şi ai metalelor din grupele I*B* şi II*B* au o tendinţă mai accentuată de a forma complecşi cu numere de coordinare 2, 4 şi 6;

— cationii metalelor tranziţionale *d* şi *f*, parţial ocupaţi cu electroni, prezintă cea mai mare capacitate de a forma compuşi coordinativi din cele mai diverse clase şi cu numere de coordinare variabile, cele mai frecvente fiind 4 şi 6.

Cu toate eforturile depuse, nu s-a reuşit stabilirea unei serii care să cuprindă ionii metalici în ordinea capacităţii de a forma complecşi cu diverşi liganzi. În schimb, I r v i n g şi W i l l i a m s au stabilit o serie cu ordinea în care variază stabilitatea compleşilor în

Tabelul 8.1

Constantele de stabilitate ale unor ioni complecşi.

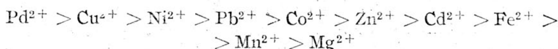
Complexul	log K_t	Complexul	log K_t
$[Ag(NH_3)_2]^+$	7,23	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	13,75
$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	7,25	$[Zn(CN)_4]^{2-}$	16,9
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	4,39	$[Ag(SCN)_2]^-$	-3,74
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	35,21	$[Au(SCN)_2]^-$	25
$[Cu(NH_3)_6]^{2+}$	4,25	$[Au(SCN)_4]^-$	56
$[Hg(NH_3)_4]^{2+}$	19,3	$[Cd(SCN)_4]^{2-}$	1,04
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	8,01	$[Cr(SCN)_6]^{3-}$	0,7
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	8,70	$[Cu(SCN)_4]^{2-}$	6,52
$[Ag(CN)_2]^-$	19,85	$[Fe(SCN)_6]^{3-}$	1,96
$[Au(CN)_2]^-$	38,3	$[Hg(SCN)_4]^{2-}$	21,99
$[Au(CN)_4]^-$	56	$[HgI_4]^{2-}$	1,54
$[Cd(CN)_4]^{2-}$	18,78	$[PdCl_4]^-$	12,30
$[Co(CN)_6]^{4-}$	19,09	$[PdBr_4]^{2-}$	13,1
$[Co(CN)_6]^{3-}$	6,4	$[PtCl_4]^{2-}$	16
$[Cu(CN)_4]^{2-}$	25	$[PtBr_4]^{2-}$	18
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	24	$[TlBr_4]^-$	20,2
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	31	$[TlI_4]^-$	30,29
$[Hg(CN)_4]^{2-}$	41,52	$[Zn(C_2O_4)_2]^{2-}$	7,04

cazul metalelor 3*d* în starea de oxidare (II), independent de numărul și natura liganzilor coordinați :



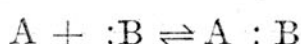
$$Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} < Zn^{2+}$$

O serie asemănătoare nu s-a putut stabili pentru metalele în starea de oxidare (III), în schimb s-au elaborat mai multe serii pentru un anumit tip de ligand. De exemplu, stabilitatea chelaților cu etilendiamina descrește în ordinea :



$$Pd^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Pb^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+} > Mg^{2+}$$

Interpretînd formarea legăturilor metal-ligand de tip donor-acceptor ca rezultat al unor reacții de tip acid-bază Lewis :



$$A + :B \rightleftharpoons A : B$$

în care A este acid Lewis sau acceptor de electroni (ion metalic), iar B — bază Lewis sau donor de electroni (liganzi), Pearson a dat o nouă clasificare a ionilor metalici generatori de complecși și a liganzilor.

În conformitate cu teoria acizilor duri și moi, s-au clasificat ionii metalici generatori de complecși și liganzii în *duri* (clasa (a)) și *moi* (clasa (b)) (tabelul 8.2). Pe baza acestei clasificări, ionii metalici de clasă (a) au tendință de a coordina cu prioritate liganzi *duri* în ordinea : $F \gg Cl > Br > I$, și $O \gg S \sim Se$; $N \gg P > As > Sb$, iar cei de clasă (b) liganzi *moi*, în ordinea : $S \sim C > I > Br > Cl > N > O > F$.

Tabelul 8.2

Clasificarea ionilor metalici formatori de complecși și a liganzilor.

Clasa (a) sau „duri"	Intermediari	Clasa (b) sau „moi"
Ioni metalici generatori de complecși		
H^+, Li^+, Na^+, K^+, Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Sc^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, La^{3+}, Cr^{3+}, Co^{3+}, Ce^{3+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Th^{4+}, Pu^{4+}, Ce^{4+}, Sn^{4+}, WO_2^{4+}, VO^{2+},	Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2}, Sn^{2}, Sb^{3+}, Bi^{3+}	Cu^+, Ag^+, Au^+, Te^+, Hg_2^{2+}, Hg^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Rh^{2+}, Pt^{4+}, Tl^{3+}
Liganzi		
HO^-, F^-, Cl^-, ClO_4^-, NO_3^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, CH_3COO^-, H_2O, NH_3, N_2H_4, ROH, R_2O, RNH_2	N_3^-, Br^-, NO_2^-, SO_3^{2-}, $C_6H_5NH_2$, C_6H_5N	I_3^-, CN^-, SCN^-, $S_2O_3^{2-}$, CO, PH_3, C_2H_4, R_3P, $(RO)_3P$, H^-

Stabilitatea chelaților este sensibil afectată de mărimea și numărul ciclurilor chelatice, precum și de efectele sterice.

Mărimea ciclurilor chelatice, respectiv numărul atomilor din inel este cuprins între 3—6 la chelații obișnuiți, între 10—12 la cei cu baze Schiff

și poate ajunge pînă la 60 de atomi la criptații cu polieteri macrociclici macrotetraciclici etc.

Cele mai puțin stabile și mai puțin frecvente sînt ciclurile triatomice și tetraatomice. Nestabilitatea ciclurilor triatomice se datorește în principal unor efecte sterice, cum este cazul complecșilor de platină (II) cu hidrazina, de tipul $[PtX_2(N_2H_4)]$; X = Cl, NO_2.

La ciclurile tetraatomice, nestabilitatea este cauzată de diferența dintre razele atomilor componenți și de diferența unghiurilor de valență, ca de exemplu în tetraamminele de cobalt (III) de tipul: $[CoL(NH_3)_4]^+$, unde L = CO_3^{2-}, SO_4^{2-} sau în tetranitrocomplecșii: $[Co(NO_3)_4]^-$, $[Au(NO_3)_4]^-$ etc.

Cele mai frecvente și mai stabile sînt ciclurile pentaatomice și hexaatomice, mai ales atunci cînd liganzii nu conțin duble legături. Dintre chelații cu cicluri pentaatomice, se menționează cei cu α-dioxime, cu diamine în particular cu etilendiamina, cu oxina, acizii organici dicarboxilici, hidroxiacizii, complexonii (H_3nta, H_4edta) etc. Ciclurile hexaatomice sînt mai stabile decît cele pentaatomice, atunci cînd conțin liganzi aromatici sau cu legături conjugate. β-Dicetonele și salicilaldehida se remarcă prin capacitatea de a genera chelați cu inele hexaatomice.

Numărul ciclurilor chelatice influențează sensibil stabilitatea complecșilor respectivi. În general, cu creșterea numărului de inele, crește stabilitatea chelaților. De exemplu, chiar în cazul compușilor cu inele triatomice, cum este al unor peroxizi ($[M(O_2)_4]^{2-}$; M = V, Nb, Ta), li se mărește stabilitatea, datorită coexistenței a patru astfel de cicluri chelatice în moleculă. Stabilitatea remarcabilă a complexonaților, de asemenea, este rezultatul prezenței pînă la șase cicluri pentaatomice în moleculă, iar a criptaților cu metalele de tip s, realizării a circa opt cicluri pentaatomice fără tensiune.

Efecte sterice. Numeroși generatori de chelați, din cauza unor impedimente sterice, ori nu sînt capabili să formeze anumite tipuri structurale de complecși, ori le conferă o stabilitate mică. Fenomenul se datorește mai ales prezenței unei grupe voluminoase, fixată direct de atomul donor, fapt care duce la o slăbire a legăturilor metal-ligand, ori realizării prin coordinare a unor structuri distorsionate, forțate, care scad stabilitatea complexului. Așa se explică, de ce, dintre fenantroline, numai 1, 10-fenantrolina se remarcă prin capacitatea de a forma chelați (fig. 8.25), iar dintre aminele de argint (I), compusul cu etilendiamina $[Ag(en)]^+$ cu structură deformată este mai puțin stabil decît $[Ag(NH_3)_2]^+$ cu configurația liniară.

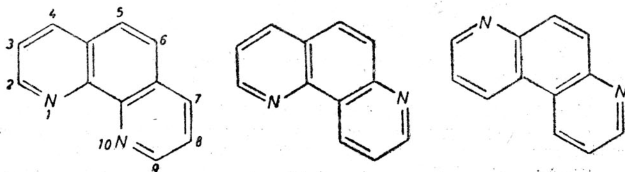


Fig. 8.25. Structura fenantrolinelor.

8.5. Scrierea și formularea compușilor coordinativi



Un ion sau o entitate complexă se scrie așezînd, între paranteze pătrate, mai întîi simbolul atomului (atomilor) centrali, apoi liganzii anionici în ordinea: H^-, O_2^{2-}, HO^-, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, NO_2^-, SCN^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$. După aceea, se înscriu liganzii neutri în ordinea: H_2O, NH_3, CO, NO și liganzii organici în ordinea alfabetică: etilendiamină (en), propilendiamină (pn), piridină (py) și alții.

La denumirea liganzilor anionici anorganici și organici se atașează sufixul „o": hidruro (H^-), oxo (O^{2-}), hidroxo (HO^-), fluoro (F^-), cloro (Cl^-), bromo (Br^-), iodo (I^-), ciano (CN^-), tiocianato (SCN^-), izotiocianato (NCS^-), nitro (NO_2^-), nitrito (ONO^-), carbonato (CO_3^{2-}), sulfato (SO_4^{2-}), tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) etc. Liganzilor organici proveniți din compuși ce au pierdut protoni li se adaugă sufixul „ato" și se trec în paranteze. De exemplu: (benzoato), (*p*-clorfenolato) etc. Liganzii neutri și cationici se denumesc fără modificări, cu unele excepții: apa se denumește *aqua*, iar amoniacul *ammin*, grupele CO și NO *carbonil*, respectiv *nitrozil*, iar toți liganzii neutri se separă prin paranteze: $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[Co(en)_3]^{3+}$ etc.

În formularea unui ion complex anionic, prima dată se citesc liganzii în ordinea alfabetică, specificînd mai întîi, prin afixe multiplicative simple (di, tri, tetra, penta, hexa etc.), numărul de grupe identice coordinate, și apoi atomul central, adăugînd la nume sufixul „-at", indicînd totodată, în paranteze, fie starea de oxidare a metalului prin numere romane, fie sarcina ionului complex prin numere arabe urmate de semnul + sau —. De exemplu:

$K_3[Fe(CN)_6]$ — hexacianoferat (III) de potasiu sau hexacianoferat (**3**—) de potasiu;
$K[AuCl_4]$ — tetracloroaurat (III) de potasiu sau tetracloroaurat (1—) de potasiu.

Numărul grupărilor de radicali organici identici se indică prin afixe multiplicative: *bis*, *tris*, ș.a. De exemplu:

$[Ni(C_5H_5)_2]$ — *bis* (ciclopentadienil) nichel (II).

În cazul complecșilor cationici, înaintea numelui se adaugă prepoziția *de*, iar la numele atomului central, nu i se mai adaugă sufixul *-at*, În rest se procedează ca la denumirea ionilor complecși anionici. De exemplu:

$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ — clorură de hexaaquacrom (III);
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ — clorură de hexaammincobalt (III);
$[Co(ONO)(NH_3)_6]SO_4$ — sulfat de pentaamminnitritocobalt (III);
$[Fe(dpy)_3]Cl_3$ — clorură de tris (2,2'-dipiridil) fier (III).

Complecșii neutri se denumesc la fel ca cei cationici, fără a folosi prepoziția *de*. De exemplu:

$[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$ — triammintrinitrocobalt (III).

În cazul cînd ambii ioni sînt complecși, formularea se face aplicînd regulile expuse pentru fiecare ion complex în parte. De exemplu:

$[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ — hexacianocromat (III) de hexaammincobalt (III);

$[Pt(NH_3)_4][CuCl_4]$ — tetraclorocuprat (II) de tetraamminplatin (II).

Ionilor complecşi conţinuţi de 2, 3 ... *n* ori într-o moleculă, li se trece prefixul: *bis*, *tris*, *tetrakis*, *pentakis*, *hexakis* etc., înaintea numelui scris între paranteze. De exemplu:

$[Co(NO_2)(NH_3)_5][Co(NO_2)_4(NH_3)_2]_2$ — *bis* (diammintetranitrocobaltat (III)de pentaamminnitrocobalt (III);

$[Co(NH_3)_6][Co(NO_2)_4(NH_3)_2]_3$ — *tris* (diammintetranitrocobaltat (III) de hexaammincobalt (III).

Stereoizomerii se definesc adăugînd la numele complexului prefixele *cis-* sau *trans-*. De exemplu:

cis-$[PtCl_2(NH_3)_2]$ — *cis*-diammindicloroplatin (II);

trans- $[PtCl_2(NH_3)_2]$ — *trans*-diammindicloroplatin (II);

Denumirea complecşilor polinucleari cu grupe punţi se face ca la cei mononucleari, adăugînd înaintea denumirii grupărilor din punte litera grecească μ. De exemplu:

$[(NH_3)_5Cr-OH-Cr(NH_3)_5]Cl_5$ — clorura de μ-hidroxo-bis(pentaammincrom (III)).

Două sau mai multe grupe punţi de acelaşi fel se indică prin di-μ sau *bis*-μ etc. Denumirea complecşilor polinucleari fără grupe punţi, cu legături metal—metal, se definesc prin folosirea prefixelor multiplicative. De exemplu:

$[(CO)_5Mn-Mn(CO)_5]$ — *bis*(pentacarbonilmangan).

8.6. Clasificarea compuşilor coordinativi

După numărul atomilor centrali, compuşii coordinativi se clasifică în *mononucleari* şi *polinucleari*, iar după felul sarcinii ionului complex, deosebim complecşi cationici, anionici şi neelectroliţi. Alte clasificări se pot face după numărul de coordinare sau după starea de oxidare a atomului central. În funcţie de speciile de liganzi din sfera de coordinare, deosebim complecşi *omogeni*, cînd toţi liganzii sînt de acelaşi fel, şi complecşi *eterogeni* (micşti), cînd în sfera de coordinare se găsesc două sau multe specii de liganzi:

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ — complex omogen;

$[Co(NO_2)_2(NH_3)_4]Cl$ — complex eterogen (mixt).

După tipurile structurale, o clasificare acceptabilă este redată în figura 8.26.

Complecşii clasici Werner—Miolati cuprind un număr mare de reprezentanţi mono- sau polinucleari, omogeni şi micşti, printre care se remarcă cei de cobalt (III), crom(III), nichel(II), platină (II) şi (IV). Ei conţin liganzi anorganici monodentaţi ionici, neutri sau liganzi organici. Complecşii clasici

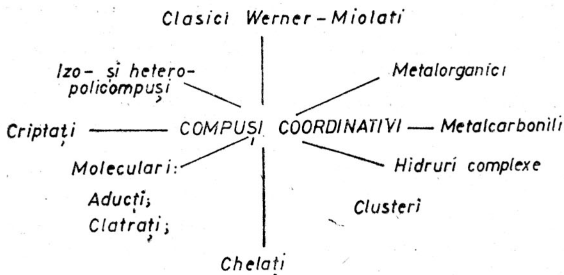


Fig. 8.26. Clasificarea compușilor coordinativi.

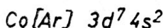
mononucleari omogeni se constituie în clase distincte cum sînt : *aquasărurile, aminele* și *acidosărurile*, care în funcție de ligand se subdivid în nitro- și nitrito-complecși, izotiocianați, cianați, cianuri complexe, fosfine și alții. Prin substituirea parțială a liganzilor cu liganzi de specii diferite s-au format numeroase clase de complecși micști.

Chelații metalici alcătuiesc o clasă specială de compuși coordinativi, conținînd liganzi ciclici bi- sau polidentați, care s-au dezvoltat și diversificat exhaustiv, prin utilizarea de liganzi organici speciali cum sînt : bazele Schiff, tetraaminele liniare și ciclice, polieterii macrociclici etc. Celelalte tipuri de compuși coordinativi se vor trata în capitolele speciale.

8.7. Legătura coordinativă

Pentru explicarea naturii legăturii coordinative, în prezent se folosesc o serie de teorii moderne și anume : teoria legăturii de valență (TLV), teoria cîmpului cristalin (TCC), teoria orbitalilor moleculari (TOM) și teoria cîmpului liganzilor (TCL).

Teoria legăturii de valență (TLV), elaborată de Pauling, consideră legătura metal—ligand de natură covalentă σ, o legătură localizată de doi electroni de tip Heitler—London, care spre deosebire de legătura obișnuită, este de tip donor-acceptor. Ionul metalic (acceptorul) pune la dispoziția legăturii un orbital hibridizat vacant, iar donorul (atomul prin care un ligand se atașează la ionul central) participă la formarea legăturii cu un orbital atomic ocupat cu o pereche de electroni. Numărul legăturilor de acest gen este egal cu numărul de coordinare a atomului central pentru un compus dat. Totodată, Pauling a introdus ideea hibridizării, conform căreia la formarea unui complex, orbitalii de legătură puși la dispoziție de un atom central au fost în prealabil hibridizați, adică au fost combinați în așa fel încît să dea un nou set de orbitali hibrizi cu energii și simetrii care să permită formarea de legături σ. De aici rezultă necesitatea



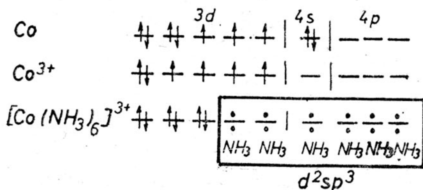


Fig. 8.27. Exemplu de hibridizare octaedrică d^2sp^3 în cazul formării ionului complex $[Co(NH_3)_6]^{3+}$.

ca numărul de orbitali hibridizați disponibili la atomul central să fie egal cu numărul de liganzi ce urmează a fi coordinați.

Hibridizarea d^2sp^3 cu configurație spațială octaedrică se realizează prin participarea a doi orbitali $(n-1)d$, un orbital ns și trei orbitali np, toți vacanți, ai unui generator de complex. De exemplu, în cazul formării ionului $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, după o rearanjare a electronilor în orbitalii d ai ionului de cobalt (III), se obțin 6 orbitali hibrizi d^2sp^3 de legătură, necesari pentru a primi perechile de electroni donate de moleculele de amoniac (fig. 8.27).

Hibridizarea sp^3 cu structură spațială tetraedrică se întîlnește la complecșii cu NC = 4, ai căror ioni centrali au configurația electronică d^{10} cum este cazul formării $[Zn(CN)_4]^{2-}$ (fig. 8.28).

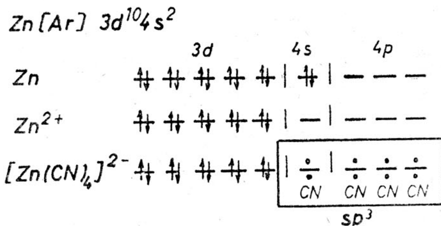


Fig. 8.28. Exemplu de hibridizare tetraedrică sp^3 în cazul formării ionului complex $[Zn(CN)_4]^{2-}$.

Hibridizarea dsp^2 este proprie complecșilor cu NC = 4, a căror ioni metalici centrali dispun de electroni necuplați în orbitalii d, respectiv au configurația d^8, ca de exemplu în cazul formării $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ (fig. 8.29).

Legătura π-dativă se realizează, în unele cazuri, prin donare inversă de electroni din orbitalii d ai unor metale către orbitalii p vacanți ai liganzilor (legături $d_\pi - p_\pi$). Aceste legături multiple se formează pe lîngă legăturile covalente σ.

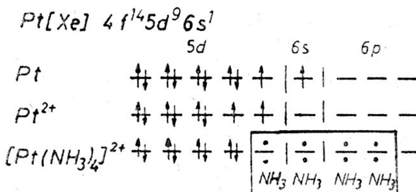


Fig. 8.29. Exemplu de hibridizare dsp^2 cu structură plan-pătrată în cazul formării ionului complex $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$.

Spre exemplificare se menționează legătura dintre metale și ligandul —CN în cianocomplecși (fig. 8.30).

Deși teoria legăturii de valență nu poate explica spectrele de absorbție, datorită concepțiilor sale de bază cum sînt : hibridizarea, caracterul donor-acceptor al legăturilor coordinative și posibilitatea formării de legături π-dative, ea rămîne o metodă valoroasă de studiere a combinațiilor complexe

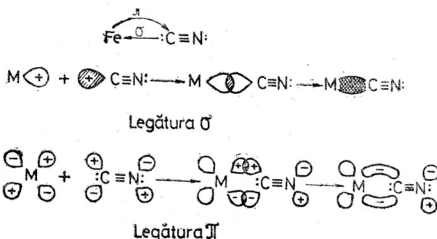


Fig. 8.30. Formarea legăturii π-dative în cianocomplecșii metalici.

Teoria cîmpului cristalin (TCC), propusă de B e t h e și V l e c k, consideră legătura coordinativă de natură ionică pur electrostatică, iar pentru interpretarea ei folosește mecanica cuantică. Dacă într-o rețea cristalină ionică, solidă, în care există un cîmp electric generat de liganzi se introduce un ion metalic tranzițional, se distruge simetria sferică a ionului liber și iau naștere procese de scindare a nivelelor energetice ale ionului metalic, rezultînd două sau mai multe stări echivalente. Efectul cîmpului electrostatic se poate trata ca o perturbație a nivelelor energetice pe care un ion metalic o poate suporta din partea vecinilor săi.

a) *În cîmp de simetrie octaedrică*, cei cinci orbitali d ai unui ion metalic cu cea mai simplă configurație (d^1) nu mai rămîn echivalenți și se scindează în două nivele:

— un nivel dublu degenerat, format din orbitalii d_{z^2} și $d_{x^2-y^2}$ de simetrie e_g, orbitali care, avînd axele de coordonate orientate pe direcția liganzilor, vor interacționa mai puternic cu liganzii și vor fi mai înalți în energie;

— un nivel triplu degenerat, format din orbitalii d_{xy}, d_{yz} și d_{xz}, de simetrie t_{2g}, orientați de-a lungul bisectoarelor unghiurilor formate de direcțiile de legătură, fapt pentru care vor interacționa mai slab și vor fi de energie mai joasă (fig. 8.31).

Simbolurile A, E, T se referă la degenerările orbitale: A — simplă, E — dublă și T — triplă; literele mici e și t se folosesc pentru a reprezenta starea unui electron de diferite simetrii, iar litera g se referă la faptul că orbitalii sînt centrosimetrici (grade-drept în limba germană). Stările care rezultă din configurațiile $t_{2g}^x\ e_g^y$, într-un cîmp octaedric, sînt date în tabelul 8.3.

Diferența de energie dintre orbitalii e_g și t_{2g} se notează cu Δ_0, unde Δ se numește *parametru de scindare*, iar o se referă la configurația octaedrică. Parametrul de scindare pentru configurația octaedrică Δ_0 se mai notează cu $10Dq$, în care cifra 10 se referă la electronii din orbitalii d. Față de energia inițială a complexului ipotetic care s-ar obține dacă nu ar avea loc scindarea sub acțiunea cîmpului cristalin, nivelele e_g se află cu $\frac{3}{5}\Delta_0$ respectiv $6D_q$ deasupra energiei inițiale, iar nivelele t_{2g} cu $\frac{2}{5}\Delta_0$ respectiv $4D_q$ sub energia inițială.

b) *In cîmp de simetrie tetraedrică*, nivelul energetic $3d$, care este de cinci ori degenerat, se scindează tot în două subnivele, analog celui octaedric, numai că ordinea nivelelor în scara energiei este inversă (fig. 8.31).

Cei mai importanți factori care influențează scindarea orbitalilor d sub acțiunea cîmpului cristalin sînt:

— *geometria complexului* în ordinea:

plan-pătrat	octaedru	tetraedru
13 D_q	10 D_q	45 D_q

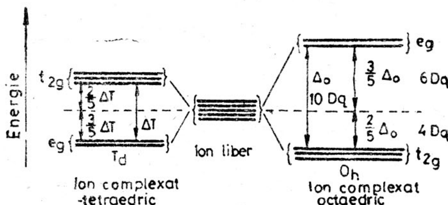


Fig. 8.31. Modul de scindare a orbitalilor d în cîmpuri de simetrie octaedrică (O_h) și tetraedrică (T_d).

Tabelul 8.3

Nivele ce pot rezulta în cîmp octaedric, în funcție de configurația ionului liber.

Configurația ionului liber	Configurația în cîmp octaedric puternic	Nivelele ce rezultă în cîmp octaedric
d^1, d^9	e_g^1	${}^2E_g$
	t_{2g}^1	${}^2T_{2g}$
d^2, d^8	e_g^2	${}^3A_{2g}+{}^1A_{1g}+{}^1E_g$
	$t_{2g}^1e_g^1$	${}^3T_{1g}+{}^3T_{2g}+{}^1T_{1g}+{}^1T_{2g}$
	t_{2g}^2	${}^3T_{1g}+{}^1A_{1g}+{}^1E_g+1{}^1T_{2g}$
d^3, d^7	e_g^3	${}^2E_g$
	$t_{2g}^1e_g^2$	${}^4T_{1g}+2{}^2T_{1g}+2{}^2T_{2g}$
	$t_{2g}^2e_g^1$	${}^4T_{1g}+{}^4T_{2g}+{}^2A_{1g}+{}^2A_{2g}+2{}^2T_{1g}+2{}^2T_{2g}$
	t_{2g}^3	${}^4A_{2g}+{}^2E_g+{}^2T_{1g}+{}^2T_{2g}$
d^4, d^6	e_g^4	${}^1A_{1g}$
	$t_{2g}^1e_g^3$	${}^3T_{1g}+{}^3T_{2g}+{}^1T_{1g}+{}^1T_{2g}$
	$t_{2g}^2e_g^2$	${}^5T_{2g}+{}^3E_g+3{}^3T_{1g}+2{}^3T_{2g}+2{}^1A_{1g}+{}^1A_{2g}+$ $+3{}^1E_g+{}^1T_{1g}+3{}^1T_{2g}$
	$t_{2g}^3e_g^1$	${}^5E_g+{}^3A_{1g}+{}^3A_{2g}+2{}^3E_g+2{}^3T_{1g}+2{}^3T_{2g}+$ $+{}^1A_{1g}+{}^1A_{2g}+{}^1E_g+2{}^1T_{1g}+2{}^1T_{2g}$
	t_{2g}^4	${}^3T_{1g}+{}^1A_{1g}+{}^1E_g+{}^1T_{2g}$
d^5	$t_{2g}^1e_g^4$	${}^2T_{2g}$
	$t_{2g}^2e_g^3$	${}^4T_{1g}+{}^4T_{2g}+{}^3A_{1g}+{}^2A_{2g}+2{}^2E_g+2{}^2T_{1g}+$ $+2{}^2T_{2g}$
	$t_{2g}^3e_g^2$	${}^6A_{1g}+{}^4A_{1g}+{}^4A_{2g}+2{}^4E_g+{}^4T_{1g}+{}^4T_{2g}+$ $+2{}^2A_{1g}+{}^2A_{2g}+3{}^3E_g+4{}^2T_{1g}+4{}^2T_{2g}$
	$t_{2g}^4e_g^1$	${}^4T_{1g}+{}^4T_{2g}+{}^2A_{1g}+{}^2A_{2g}+2{}^2E_g+2{}^2T_{1g}+$ $+2{}^2T_{2g}$

— *natura ligandului*, în sensul că liganzii ionici monoatomici provoacă perturbații mai slabe decît moleculele și ionii poliatomici. De asemenea, are importanță și polarizabilitatea ligandului. Situînd liganzii în ordinea creșterii cîmpului, s-au construit *serii spectrochimice* :

$$CO \sim NO \sim CN^- \gg NO_2^- > phen > dpy > en > py > NH_3 > edta^{4-} >$$

$$> NCS^-, H_2O > C_2O_4^{2-} > ONO^- > OH^- > uree > F^- > NO_3^- > Cl^- \sim$$

$$\sim SCN^- > Br^- > I^-.$$

Din aceasta rezultă că halogenii creează cel mai slab cîmp cristalin. Urmează liganzii avînd atom donor oxigenul, apoi cei cu azotul, iar cel mai tare cîmp cristalin este generat de ioni sau molecule capabile să realizeze legături π-dative cu ionul metalic, cum sînt CO și CN^-. Deoarece nu se pot dispune liganzii într-o serie spectrochimică valabilă pentru toți ionii metalici, s-au elaborat astfel de serii pentru diferiții ioni metalici centrali;

— *gradul de oxidare al ionului central.* La complecșii cu acceptori slabi de electroni (aquaioni), parametrul de scindare crește cu creșterea sarcinii pozitive a ionului central;

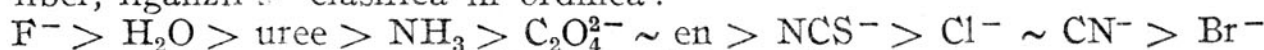
— *numărul cuantic.* În cadrul complecșilor de aceeași specie, parametrul de scindare crește cu 30% în trecere de la o serie tranzițională la alta, în ordinea: $3d < 4d < 5d$.

Cîmp cristalin slab și puternic. Așa cum s-a arătat, în funcție de natura liganzilor, în compușii coordinativi se poate realiza un cîmp cristalin slab sau puternic. În complecșii cu cîmp cristalin slab, cum este cazul $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, în care interacția dintre ionul metalic și liganzi este mică, acțiunea perturbatoare a liganzilor este neînsemnată, iar parametrul de scindare are valoare mică, electronii ionului metalic se pot distribui nestingheriți în orbitalii d, conform regulii lui Hund, spinii electronilor rămînînd neafectați, întocmai ca în ionul liber.

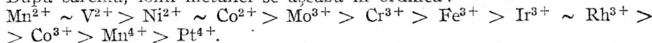
În complecșii cu cîmp cristalin puternic, distribuția electronilor este determinată de cîmpul creat de liganzi. De aceea, orbitalii t_{2g} se ocupă cu electroni înaintea celor e_g, iar grupul cu energia cea mai joasă trebuie să corespundă ocupării maxime cu electroni a orbitalilor t_{2g}, după care urmează grupul în care nivelul t_{2g} conține succesiv cu cîte un electron mai puțin. De exemplu, pentru un ion metalic cu configurație d^8 primul termen va fi $(t_{2g})^6(e_g)^2$, al doilea $(t_{2g})^5(e_g)^3$, iar al treilea $(t_{2g})^4(e_g)^4$. În funcție de comportarea magnetică, complecșii cu cîmp slab prezintă un spin maxim (înalt), iar cei cu cîmp puternic un spin minim sau cuplat (jos) (tabelul 8.4).

După modul cum sînt distribuiți electronii în cele două nivele t_{2g} și e_g, depinde *energia de stabilizare* (D_q) în cîmp cristalin (tabelul 8.5). Mărind energia rețelelor cristaline ale combinațiilor complexe, aceste energii de stabilizare influențează stabilitatea complecșilor.

Seria nefelauxetică reflectă tendința liganzilor de a forma legături covalente în complecși și ea diferă de seria spectrochimică a liganzilor. În funcție de raportul repulsiilor interelectronice în complecși și în ionul liber, liganzii se clasifică în ordinea:


$F^- > H_2O >$ uree $> NH_3 > C_2O_4^{2-} \sim$ en $> NCS^- > Cl^- \sim CN^- > Br^-$

După sarcină, ionii metalici se așează în ordinea:


$Mn^{2+} \sim V^{2+} > Ni^{2+} \sim Co^{2+} > Mo^{3+} > Cr^{3+} > Fe^{3+} > Ir^{3+} \sim Rh^{3+} > Co^{3+} > Mn^{4+} > Pt^{4+}$.

Deși teoria cîmpului cristalin explică excelent proprietățile optice și magnetice ale combinațiilor complexe, ea nu are posibilitatea să descrie interacțiunea covalentă. De aceea, sfera ei de aplicabilitate este destul de limitată.

Teoria orbitalilor moleculari (TOM), inițiată de Mulliken, consideră că prin contopirea a doi sau mai mulți orbitali atomici proveniți de la atomi identici sau de specii diferite, uniți prin legături covalente, rezultă noi orbitali, denumiți ***moleculari***, care se extind asupra întregului sistem poliatomic.

Tabelul 8.4

Aranjamentul electronilor *d* ai compleecșilor cu spin înalt și spin jos, în cîmp cristalin octaedric și tetraedric.

Numărul electronilor d	Aranjamentul în cîmp de liganzi slab. Complecși cu spin înalt					Aranjamentul în cîmp de liganzi puternic. Complecși cu spin jos				
	t_{2g}			e_g		t_{2g}			e_g	
	1. Cîmp cristalin octaedric									
1	↑					↑				
2	↑	↑				↑	↑			
3	↑	↑	↑			↑	↑	↑		
4	↑	↑	↑	↑		↑↓	↑	↑		
5	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑		
6	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓		
7	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑	
8	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
9	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑
10	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
	2. Cîmp cristalin tetraedric									
	e_g		t_{2g}			e_g		t_{2g}		
1	↑					↑				
2	↑	↑				↑	↑			
3	↑	↑	↑			↑↓	↑			
4	↑	↑	↑	↑		↑↓	↑↓			
5	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑		
6	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑	↑	
7	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑	↑	↑
8	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
9	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑
10	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

Tabelul 8.5

Valorile energiilor de stabilizare ale combinațiilor complexe în cîmp octaedric și plan-pătrat, în funcție de configurația electronică a ionilor metalici *d*.

Configurația ionilor centrali d	Ionii centrali generatori de complecși	Valorile lui Dq în cîmp			
		Octaedric		Plan-pătrat	
		Slab	Puternic	Slab	Puternic
d^0	Ca^{2+}, Sc^{3+}	0	0	0	0
d^1	Ti^{3+}, U^{4+}	4	4	5,14	5,14
d^2	Ti^{2+}, V^{3+}	8	8	10,28	10,28
d^3	V^{2+}, Cr^{3+}	12	12	14,56	14,56
d^4	Cr^{2+}, Mn^{3+}	6	16	12,28	19,70
d^5	Mn^{2+}, Fe^{3+}, Os^{3+}	0	20	0	24,84
d^6	Fe^{2+}, Co^{3+}, Ir^{3+}	4	24	5,14	29,12
d^7	Co^{2+}, Ni^{2+}, Rh^{2+}	8	18	20,28	26,84
d^8	Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Au^{3+}	12	12	14,56	24,56
d^9	Cu^{2+}, Ag^{2+}	6	6	12,28	12,28
d^{10}	Cu^{+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ag^{+}, Hg^{2+}	0	0	0	0

Electronii care îi populează, delocalizați pe întreaga moleculă, se mişcă simultan în cîmpul nucleelor atomice prezente. La formarea lor participă numai electronii învelişurilor exterioare ale atomilor, cei din nivelele interioare nefiind afectaţi, rămînînd în orbitalii atomici individuali. Prin combinarea liniară a orbitalilor atomici se obţin două tipuri de orbitali moleculari:

— *orbitali moleculari de legătură* (lianţi, σ) prin adunarea suprapunerilor;

— *orbitali moleculari de antilegătură* (antilianţi, π) prin scăderea suprapunerilor.

La formarea complecşilor omogeni cu simetrie sferică, dintre orbitalii d ai ionului central, în formarea legăturilor σ sînt implicaţi numai cei dispuşi axial: d_{z^2} şi $d_{x^2-y^2}$. Ceilalţi orbitali, adică d_{xy}, d_{yz} și d_{xz}, sînt utilizaţi în formarea de orbitali moleculari π de antilegătură. Orbitalii moleculari σ, în cazul complecşilor octaedrici, aparţin tipurilor de simetrie: A_{1g}, E_g şi T_{1u}. În general, orbitalii atomici care se combină sînt stabili, iar orbitalii moleculari antilianţi sînt mai puţin stabili.

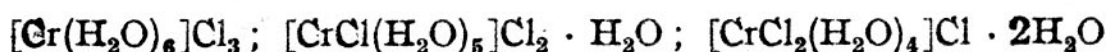
Ocuparea orbitalilor moleculari cu electroni, în general, respectă regula lui Hund, conform căreia mai întîi se ocupă orbitalii de energie joasă, apoi cei de energie înaltă. Orbitalii moleculari degeneraţi (de energie egală) se ocupă mai întîi fiecare cu cîte un electron şi apoi cu un al doilea electron.

Teoria cîmpului liganzilor (TCL), iniţiată de van Vleck, se pretează cel mai bine la studiul complecşilor. Spre deosebire de TCC, în care atomii deși suferă unele perturbații își păstrează individualitatea, în TCL aceştia își pierd individualitatea și în locul lor apare o unitate structurală ca un tot unitar, ionul complex. În acest caz, parametrul de scindare $10\ D_q$ reprezintă diferența de energie între nivelul t_{2g} și nivelul imediat superior, orbitalul antiliant e_g.

8.8. Izomeria combinaţiilor complexe

Fenomenul de izomerie este specific combinaţiilor chimice care se pot organiza în mai multe structuri și pot prezenta proprietăți diferite, deși au aceeași compoziție chimică. În cazul complecșilor, fenomenul nu a putut fi explicat decît după ce Werner a dat teoria coordinației. În prezent, la complecşi se cunosc mai multe tipuri de izomerii: izomeria de hidratare, sterică (geometrică), de ionizare, de coordinare, salină (de legătură), optică și altele.

Izomeria de hidratare (solvatare) se întîlneşte la unii aquacomplecşi ai metalelor tranziţionale. După modul diferit de fixare a moleculelor de apă în sfera de coordinare, ei pot forma o serie de izomeri care se deosebesc prin culoare și prin conductibilitatea soluţiilor apoase. De exemplu, hexahidratul clorurii de crom (III), $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, prezintă trei izomeri de hidratare:


$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$; $[CrCl(H_2O)_5]Cl_2 \cdot H_2O$; $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$

Gri-albastru | **Albastru-verzui** | **Verde**

Ei se obțin pe baza următoarelor mecanisme ce au loc în soluții apoase:

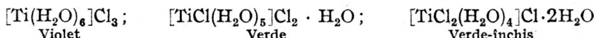


$$[CrCl_2(H_2O)_4]Cl + H_2O \rightleftharpoons [CrCl(H_2O)_5]Cl_2$$

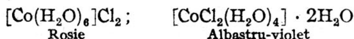


$$[CrCl(H_2O)_5]Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons [Cr(H_2O)_6]Cl_3$$

Astfel de izomeri de hidratare prezintă și alți hexahidrați ai unor halogenuri de metale tranziționale, de exemplu: $TiCl_3 \cdot 6H_2O$, și $CoCl_2 \cdot 6H_2O$:



$[Ti(H_2O)_6]Cl_3$; Violet $[TiCl(H_2O)_5]Cl_2 \cdot H_2O$; Verde $[TiCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$ Verde-închis



$[Co(H_2O)_6]Cl_2$; Roșie $[CoCl_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ Albastru-violet

Izomeria sterică (geometrică) se întîlnește în cazul complecșilor micști și se datorește distribuției spațiale diferită a liganzilor în sfera de coordinare.

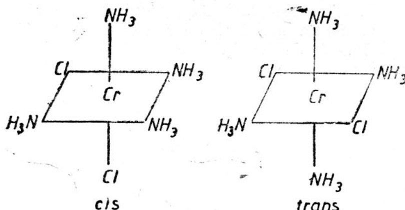


Fig. 8.32. Izomeria sterică *cis-trans* în cazul complecșilor de tipul $[CrCl_2(NH_3)_4]Cl$.

Geometria octaedrică. Complecșii hexacoordinați micști au mari posibilități de a forma izomeri sterici. În cazul complecșilor cu liganzi mono- și bidentați, tipul reprezentativ de izomerie sterică este *cis-trans*. Forma *cis* (vicinală) corespunde coordinării a doi liganzi monodentați de aceeași specie în poziții vecine, iar forma *trans* în poziții perpendiculare pe planul ecuatorial al atomului central. De exemplu: $[CrCl_2(NH_3)_4]Cl$, forma *cis* este violet, iar *trans* verde (fig. 8.32). În cazul prezenței a doi liganzi, bidentați în sfera de coordinare, structura spațială a celor doi izomeri este asemănătoare cu a $[CoCl_2(en)_2]Cl$ (fig. 8.33), la care izomerul *cis* este violet, iar cel *trans*- verde. Cu cît liganzii sînt de mai multe specii, cu atît crește

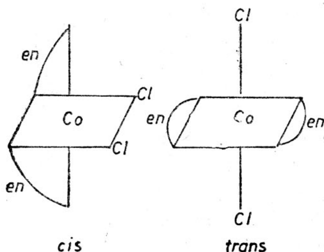


Fig. 8.33. Izomeria sterică *cis-trans* în cazul complecșilor de tipul $[CoCl_2(en)_2]Cl$.

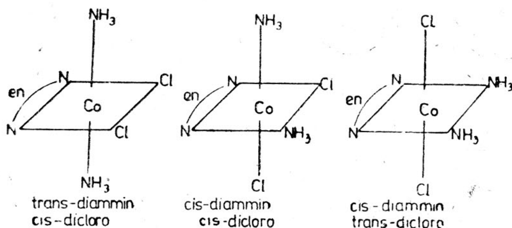


Fig. 8.34. Izomeria sterică *cis-trans* în cazul complecşilor de tipul $[CoCl_2(NH_3)_2(en)]Cl$.

posibilitatea existenţei de mai mulţi izomeri sterici. Astfel, dacă în sfera de coordinare se află trei specii diferite de liganzi, de exemplu $[CoCl_2(NH_3)_2(en)]Cl$, sînt posibili doi izomeri *trans* şi unul *cis* (fig. 8.34), numărul izomerilor geometrici ajungînd la 15 pentru un complex octaedric cu şase liganzi diferiţi.

Totodată ,izomerii *cis* ai complecşilor care conţin liganzi cu proprietăţi optice se pot dedubla în antipozi optici. Alteori, ei corespund simultan şi altor tipuri de izomerii (hidratare, ionizare, coordinare, de legătură).

Complecşii octaedrici care conţin liganzi tridentaţi, de exemplu $[Co(dien)_2]^{3+}$ şi cei cu liganzi tetradentaţi cum ar fi $[CoCl_2(trien)]^+$, prezintă cîte trei izomeri sterici (fig. 8.35 şi 8.36). Dacă liganzii sînt pentadentaţi sau hexadentaţi, atunci ei formează cîte patru izomeri sterici.

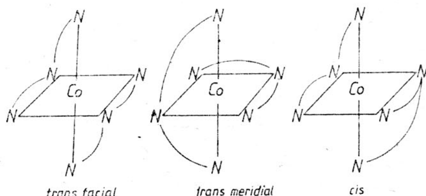


Fig. 8.35. Izomerii sterici ai complecşilor cu liganzi tridentaţi.

Complecşii cu geometrie plan-pătrată de formulă generală $[MA_2B_2]$, unde A şi B sînt liganzi monodentaţi (molecule neutre sau radicali acizi), prezintă izomerie *cis—trans* (fig. 8.37), cum este cazul $[PtCl_2(NH_3)_2]$, care în forma *cis* este colorat în galben portocaliu, iar în forma *trans* în galben-sulf.

Izomeria de ionizare se întîlneşte la complecşii eterogeni care conţin cel puţin un ligand anionic în sfera de coordinare. Ei se comportă ca izomeri faţă de substanţe similare cu aceeaşi compoziţie chimică, în care

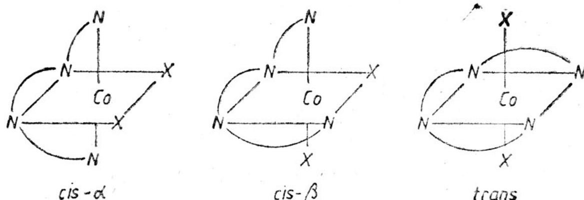
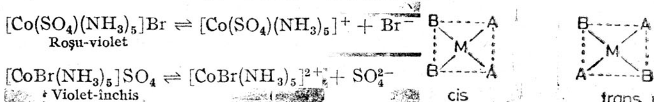


Fig. 8.36. Izomerii sterici ai complecşilor cu liganzi tetradentaţi.

ligandul a fost schimbat cu altul din sfera exterioară de ionizare. Astfel de perechi de complecşi se caracterizează prin culori diferite şi modul diferit de ionizare în soluţie apoasă. De exemplu:



$[Co(SO_4)(NH_3)_5]Br \rightleftharpoons [Co(SO_4)(NH_3)_5]^+ + Br^-$
Roşu-violet

$[CoBr(NH_3)_5]SO_4 \rightleftharpoons [CoBr(NH_3)_5]^{2+} + SO_4^{2-}$
Violet-închis

Fig. 8.37. Izomerii *cis-trans* ai complecşilor cu structură plan-pătrată.

Izomeria de legătură (salină) este caracteristică liganzilor ambidentaţi, cum sînt: NO_2^-, SCN^-, NCO^- etc., capabili de a se lega de ionul metalic central printr-un atom donor sau altul. Izomerii de legătură se deosebesc între ei prin culoare, solubilităţi, proprietăţi spectrale şi altele. De exemplu:



$[Co(NO_2)(NH_3)_5]Cl_2$; $[Co(ONO)(NH_3)_5]Cl_2$
Galben — Roşu

Ionul SCN^- cu capacitatea de a funcţiona ambidentat, de regulă, coordinează prin atomul de azot, formînd izotiocianatocomplecşi prin legături M—NCS, cu metalele 3*d*, cum sînt cromul, fierul, cobaltul, nichelul şi coordinează prin atomul de sulf cu metalele 4*d* şi 5*d* (paladiul şi platina), generînd cianatocomplecşi cu legătrui M—SCN. De asemenea, cu metalele tranziţionale în stări de oxidare superioare, manifestă tendinţa de a forma legături M—SCN, iar în cele inferioare, legături M—NCS. Paladiul (II) şi platina (II) coordinează ionul SCN^- prin azot, în compania unor liganzi de fosfină $[Pd(NCS)_2(PR_3)_2]$ şi prin sulf, în vecinătatea unor liganzi trialchil sau trifenilarsină $[Pd(SCN)_2(AsR_3)_2]$.

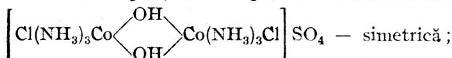
Izomeria de coordinare este caracteristică combinaţiilor complexe alcătuite din anioni şi cationi complecşi. Prin redistribuirea liganzilor la ionii centrali, se obţin izomeri care prezintă culori şi alte proprietăţi diferite. De exemplu:

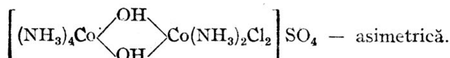


$[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$; $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$
Galben-verzui — **Galben-deschis**

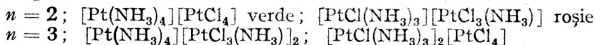
$[Pt(NH_3)_4][CuCl_4]$; $[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$
Galben-verzui — **Violet-deschis**

La combinațiile complexe dinucleare cu legături în punte se întîlnește *izomeria coordinativă de poziție*, care poate fi simetrică sau asimetrică:





Polimeria de coordinare este un caz particular de izomerie de coordinare întîlnit la complecșii micști de tip neelectrolit care pot polimeriza. De exemplu: $[PtCl_2(NH_3)_2]_n$, în funcție de valoarea lui n, formează următoarele perechi de izomeri:



$n = \mathbf{2}$; $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ verde; $[PtCl(NH_3)_3][PtCl_3(NH_3)]$ roșie
$n = \mathbf{3}$; $[Pt(NH_3)_4][PtCl_3(NH_3)]_2$; $[PtCl(NH_3)_3]_2[PtCl_4]$

Izomeria optică este caracteristică acelor complecși care au proprietatea de a roti planul de vibrație al luminii polarizate. Astfel de substanțe formează perechi de izomeri, denumite după sensul de rotire: *dextrogir* spre dreapta (notat cu + sau *d*) respectiv *levogir* spre stînga (notat cu — sau *l*). De fapt, prin litere mici *d* și *l* se notează liganzii optic activi, iar cu litere mari *D* și *L*, moleculele complexe. Izomerii optici se pot clasifica în:

— *enantiomeri* (izomeri de oglindire) sau *antipozi optici*, perechi de compuși stereoizomeri cu activitate optică, a căror structură nu se suprapune prin translație sau rotație, comportîndu-se între ei ca obiectul și imaginea sa în oglindă. Amestecul echimolecular constituit dintr-o pereche de enantiomeri se numește *racemic*;

— *diastereoizomeri*, izomeri sterici optic activi, care nu sînt antipozi optici, dar diferă între ei prin proprietăți spectrale, chimice, solubilitate etc.

Izomeria optică datorată asimetriei moleculare. Dintre complecșii cu asimetrie moleculară se enumeră:

— *complecși mononucleari omogeni sau micști cu liganzi bidentați* neutri, de tip diamină (en, phen, dpy) sau anionici ($C_2O_4^{2-}$, acac, Hdmg), pot forma un racemic și doi antipozi optici. De exemplu *d* și *l*-$[Co(en)_3]^{3+}$ (fig. 8.38). Enantiomerii *cis*-$[CoCl_2(NH_3)_2en]X$ prezintă, de asemenea, doi antipozi optici (fig. 8.39);

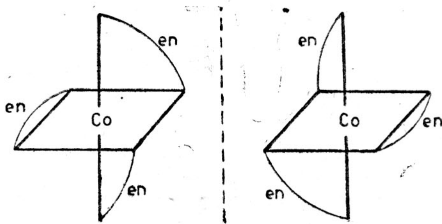


Fig. 8.38. Izomerii optici ai complecșilor de tipul $[Co(en)_3]X_3$.

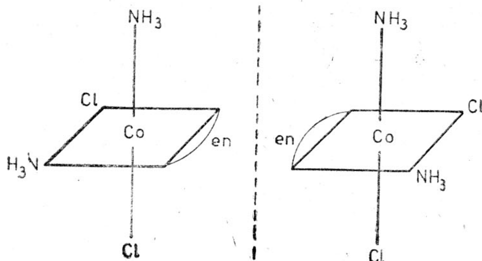
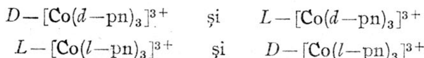


Fig. 8.39. Antipozii optici ai enantiomerilor *cis*-$[CoCl_2(NH_3)_2en]X$.

— *complecșii cu liganzi polidentați*, care, în multe cazuri, pot fi separați în izomeri optic activi. De exemplu:

cis-$[CoCl_2(2,3,2,\text{-tet})]ClO_4$; $[CoCl_2(\text{trien})]Cl$ etc.

Izomeria optică datorată unor liganzi optic activi. Complecșii care conțin în sfera de coordinare unul sau mai mulți liganzi optic activi pot genera un anumit izomer optic activ. De exemplu:

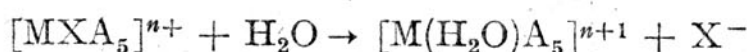


$$D-[Co(d-pn)_3]^{3+} \quad \text{și} \quad L-[Co(d-pn)_3]^{3+}$$
$$L-[Co(l-pn)_3]^{3+} \quad \text{și} \quad D-[Co(l-pn)_3]^{3+}$$

8.9. Reacții ale compușilor coordinativi

Cele mai importante reacții la care pot participa combinațiile complexe în soluții apoase sînt: hidroliza acidă (aquație), bazică (olație), reacții de schimb ale liganzilor și altele.

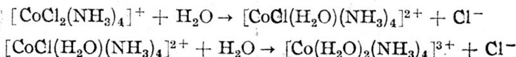
Reacțiile de hidroliză acidă (aquație) sînt cele mai frecvente și au loc pe baza unor mecanisme simple de înlocuire a unui ligand anionic cu o moleculă de apă, rezultînd un aquacomplex:



$$[MXA_5]^{n+} + H_2O \rightarrow [M(H_2O)A_5]^{n+1} + X^-$$

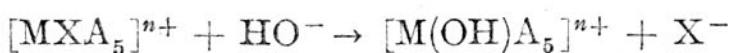
Ele se întîlnesc, mai ales, în cazul mono- și diacidocomplecșilor de metale tranziționale, în special la complecșii amoniacali sau cu amine alifatice, aromatice, heterociclice ori macrociclice.

Sub aspect cinetic, reacțiile de hidroliză acidă sînt reacții de ordinul I, viteza de reacție depinzînd numai de concentrația complexului. Ele se desfășoară cu viteze lente și au loc în două trepte. De exemplu:



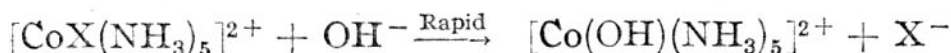
$$[CoCl_2(NH_3)_4]^+ + H_2O \rightarrow [CoCl(H_2O)(NH_3)_4]^{2+} + Cl^-$$
$$[CoCl(H_2O)(NH_3)_4]^{2+} + H_2O \rightarrow [Co(H_2O)_2(NH_3)_4]^{3+} + Cl^-$$

Reacțiile de hidroliză bazică (olație) au loc cu ionul hidroxil OH^-, produsul reacției fiind un hidroxocomplex:



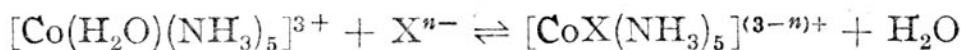
$$[MXA_5]^{n+} + HO^- \rightarrow [M(OH)A_5]^{n+} + X^-$$

De exemplu:



$$[CoX(NH_3)_5]^{2+} + OH^- \xrightarrow{Rapid} [Co(OH)(NH_3)_5]^{2+} + X^-$$

Reacțiile de anatație sînt inverse celor de aquație și constau din înlocuirea parțială sau totală a apei coordinate din sfera aquacomplecșilor de metale tranziționale. În special dau astfel de reacții aquacomplecșii micști cu liganzi anionici, cum sînt ionii de halogenuri sau pseudohalogenuri, ori cu molecule neutre de amoniac, amine organice, fosfine, piridină, tiouree, α-dioxime etc. De exemplu:



$$[Co(H_2O)(NH_3)_5]^{3+} + X^{n-} \rightleftharpoons [CoX(NH_3)_5]^{(3-n)+} + H_2O$$

unde X = Cl, Br, NCS, SO_4, NO_3, ClO_4 etc.

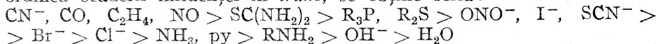
Reacțiile de schimb ale liganzilor. Principiul influenței în trans. Reacțiile de schimb ale liganzilor nu se desfășoară la întîmplare, ci decurg după anumite preferințe. Primele observații au fost făcute de Peyrone și Jörgensen asupra complecșilor de platină (II) cu structură plan-pătrată, care au elaborat două reguli importante:

— modificațiile α-$[PtX_2A_2]$, unde A = NH_3, amină, iar X = Cl, Br, I, se obțin întotdeauna prin acțiunea amoniacului sau aminelor organice asupra tetraacidocomplecșilor de platină (II) *(regula lui Peyrone)*;

— speciile β-$[PtX_2A_2]$ se formează întotdeauna prin acțiunea acizilor halogenați asupra tetraaminelor de platină (II) *(regula lui Jörgensen)*.

Cerniaev introduce ideea empirică a *influenței în trans*, conform căreia liganzii din sfera interioară de coordinare, localizați în poziții *trans*, se influențează reciproc în complecșii cu structură plan-pătrată și chiar octaedrică.

Influența în *trans*, de fapt, se referă la natura tuturor efectelor pe care le poate produce și transmite un anumit ligand, prin intermediul atomului central, altor liganzi din sfera de coordinare, afectînd considerabil tăria legăturii și labilitatea ei. Slăbirea sau întărirea legăturii dintre atomul central și ligandul opus facilitează substituția. Prin aceasta, un ligand manifestă un efect labilizant mai mare asupra altui ligand situat în *trans* față de el, decît dacă s-ar afla în poziție *cis*. Așezînd liganzii în ordinea scăderii influenței în *trans*, se obține seria:



$$CN^-, CO, C_2H_4, NO > SC(NH_2)_2 > R_3P, R_2S > ONO^-, I^-, SCN^- > Br^- > Cl^- > NH_3, py > RNH_2 > OH^- > H_2O$$

Efectul *trans* joacă un rol important în prevederea și dirijarea reacțiilor de substituție a liganzilor, în conducerea rațională a sintezelor unui mare număr de compuși coordinativi cu configurația dată.

Pe baza efectului în *trans* pot fi explicate și regulile lui Peyrone și Jörgensen (fig. 8.40):

— tratînd tetraacidocomplecșii de platină (II) cu amoniac sau amine, mai întîi se substituie un ion de halogen, rezultînd $[PtX_3A]^-$, după care

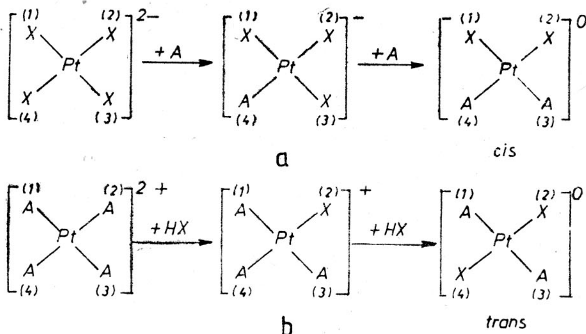


Fig. 8.40. Explicarea regulilor lui Peyrone (*a*) și Jörgensen (*b*) pe baza efectului *trans*.

se substituie un al doilea ion de halogen din pozițiile (1) sau (3) mai labili decît ionul de halogen din poziția *trans*;

— în cazul tratării tetraamminelor de platină(II) cu acid halogenat, mai întîi se substituie o grupă de amină cu ion de halogen, rezultînd $[PtXA_3]^+$, apoi are loc substituția în poziția (4), unde amina este labilizată prin efect *trans* de către ionul de halogen din poziția (2).

Deși influența în *trans* este proprie complecșilor cu structură plan-pătrată, ea se aplică și în cazul complecșilor octaedrici ai unor metale tranziționale cum sînt: cobalt(III), iridiu(III), rodiu(III), platină (IV) etc. Dintre acești complecși, cei mai susceptibili pentru influența în *trans* sînt cei ai căror liganzi nu formează legături π, nu sînt acceptori sau donori π;

— efectul în *cis* se observă mai ales la complecșii octaedrici care posedă liganzi capabili a forma legături π-donoare. În cazul complecșilor *cis*-$[CoClL(en)_2]^{n+}$, unde L = OH^-, N_3^-, Cl^-, NO_2^-, NCS^-, NH_3, efectul *cis* are loc în ordinea:



$$OH^- > N_3^- > Cl^- > NCS^-$$

8.10. Combinații complexe polinucleare

Combinațiile complexe polinucleare se caracterizează prin faptul că ele conțin în sfera de coordinare doi sau mai mulți ioni metalici centrali, legați între ei prin intermediul unor grupe cu atomi ce funcționează ca punți, prin intermediul atomilor donori ai unor liganzi coordinați sau prin legături metal-metal.

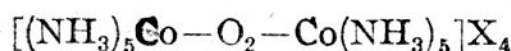
După modul în care se realizează legătura între ionii metalici, se pot clasifica în: combinații complexe polinucleare cu punți, cu legături metal-metal și cu complecși mononucleari ca liganzi.

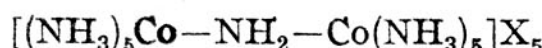
Complecşi polinucleari cu punţi. Numeroşi ioni ai metalelor tranziţionale cum sînt: Cr(III), Mn(II), Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Ni(II), Cu(II) formează complecşi polinucleari cu una sau mai multe punţi, constituite din grupări conţinînd atomul de oxigen şi azot: $-O^{2-}-$; $-OH^{-}-$; $-O_2^{2-}-$; H_2O; $-N_2-$; NH_2-; $-NO_2^{-}-$ şi altele.

În calitate de liganzi, cei mai utilizaţi sînt: amoniacul, apa, poliaminele, aminoacizii, dipeptidele, bazele Scihff etc.

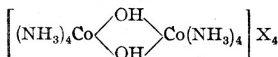
Cele mai importante clase de combinaţii complexe polinucleare pot fi clasificate în:

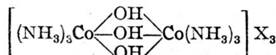
— *complecşi dinucleari cu o punte:*



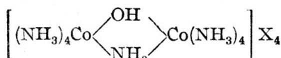


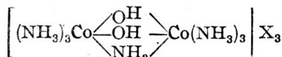
— *complecşi dinucleari cu două sau trei punţi identice:*



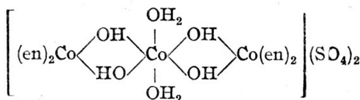


— *complecşi dinucleari cu două sau trei punţi diferite:*





— *complecşi trinucleari cu patru punţi:*



Complecşi polinucleari cu legături metal—metal. Formarea legăturilor metal—metal în complecşii polinucleari depinde de configuraţia electronică a ionilor metalici, de starea lor de oxidare şi de natura liganzilor. Cea mai mare tendinţă de a forma astfel de legături o au metalele de la mijlocul seriilor *4d* şi *5d*. Liganzii cu proprietăţi π-acceptoare, cum sînt cei de monoxid de carbon şi fosfinele terţiare, contribuie cel mai bine la stabilizarea legăturilor metal—metal.

Pînă în prezent au fost sintetizaţi un număr foarte mare de complecşi polinucleari cu legături metal—metal. Interesul manifestat faţă de această

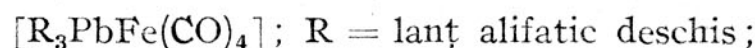
clasă de combinații se datorește proprietăților catalitice care și-au găsit aplicații industriale. Cele mai importante tipuri de astfel de complecș sînt:

— *complecși polinucleari cu legături metal—metal între atomi metalici identici.* Astfel de complecși se formează între metalele grupei IV*A*, de exemplu $[Ph_3Pb-PbPh_3]$, precum și în seria izoelectronică ($d^7 - d^7$), în care metalul se găsește într-o stare de oxidare joasă sau negativă:

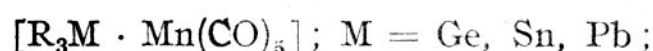

$$[(CO)_5Cr-Cr(CO)_5]^{2-}; \quad [(CO)_5Mn-Mn(CO)_5];$$
$$[(CN)_5Co-Co(CN)_5]^{6-}; \quad [(CO)_5(C_5H_5)Fe-Fe(C_5H_5)(CO)_5];$$

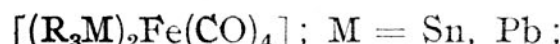
— *complecși polinucleari cu legătură metal—metal între atomi metalici diferiți.* Se cunosc un număr mare de combinații, în care se disting mai multe tipuri de legături:

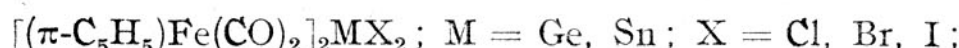
— metal tranzițional *d*-metal din grupa IV*A*. De exemplu:

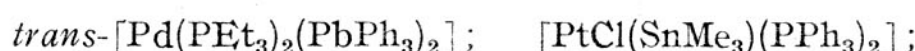

$[R_3PbFe(CO)_4]$; R = lanț alifatic deschis;


$[(\pi\text{-}C_5H_5)(CO)_3Mo]_2Sn[Fe(CO)_2(\pi\text{-}C_5H_5)_2]_2$;

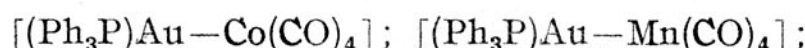

$[R_3M \cdot Mn(CO)_5]$; M = Ge, Sn, Pb;

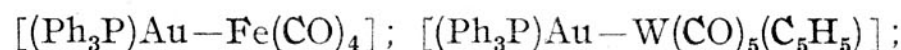

$[(R_3M)_2Fe(CO)_4]$; M = Sn, Pb;

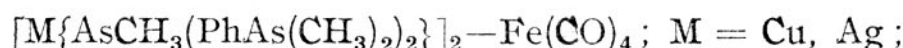

$[(\pi\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2]_2MX_2$; M = Ge, Sn; X = Cl, Br, I;

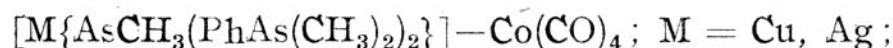

trans-$[Pd(PEt_3)_2(PbPh_3)_2]$; $[PtCl(SnMe_3)(PPh_3)_2]$;

— metale tranziționale *d*-metal din grupa I*B*. De exemplu:

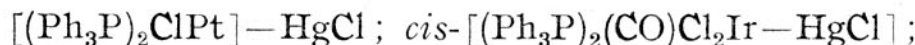

$[(Ph_3P)Au-Co(CO)_4]$; $[(Ph_3P)Au-Mn(CO)_4]$;

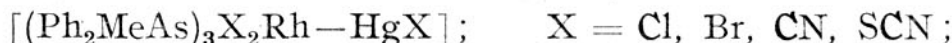

$[(Ph_3P)Au-Fe(CO)_4]$; $[(Ph_3P)Au-W(CO)_5(C_5H_5)]$;


$[M\{AsCH_3(PhAs(CH_3)_2)_2\}]_2-Fe(CO)_4$; M = Cu, Ag;


$[M\{AsCH_3(PhAs(CH_3)_2)_2\}]-Co(CO)_4$; M = Cu, Ag;

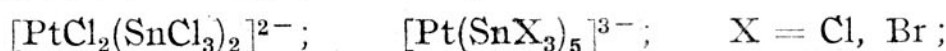
— metal tranzițională *d*-metal din grupa II*B*. De exemplu:


$[(Ph_3P)_2ClPt]-HgCl$; *cis*-$[(Ph_3P)_2(CO)Cl_2Ir-HgCl]$;

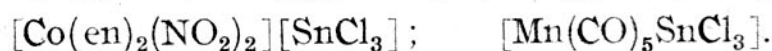

$[(Ph_2MeAs)_3X_2Rh-HgX]$; X = Cl, Br, CN, SCN;


$[W(CO)_3(dipy)(HgCl)_2]$; $[(PMe_3)_2(CO)_3Fe-HgX]$;

— *complecși polinucleari cu legături metal—metal de tip donor acceptor.* Aceste combinații conțin mai ales gruparea $SnCl_3^-$ ca ligand, grupare care stabilește cu un metal tranzițional, de regulă din familia platinei, cu configurație electronică d^6 sau d^8, legături covalente de tip donor-acceptor Sn ← M, unde M = Pt, Os, Ir, Ru, Rh, Pd, mai puțin frecvent Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Mo, W, Mn, Re. De asemenea, în loc de $SnCl_3$ se utilizează și gruparea $GeCl_3^-$. De exemplu:


$[PtCl_2(SnCl_3)_2]^{2-}$; $[Pt(SnX_3)_5]^{3-}$; X = Cl, Br;


$(Me_4N)[PtH(GeCl_3)_5]$; $[Ir(PPh_3)_3HCl(SnCl_3)]$;


$[Co(en)_2(NO_2)_2][SnCl_3]$; $[Mn(CO)_5SnCl_3]$.

Complecşi polinucleari avînd ca liganzi unii complecşi mononucleari. Combinaţiile complexe mononucleare care conţin liganzi cu atomi donori (oxigen, sulf) şi pot realiza numere de coordinare mai mari, cum sînt cele cu liganzi β-mercaptoamin, β-dicetone sau baze Schiff, în condiţii determinate, pot funcţiona ca veritabili liganzi şi genera combinaţii complexe polinucleare. Spre exemplificare se prezintă structurile complecşilor de nichel (II) cu mercaptanul şi cu β-mercaptoetilamina (fig. 8.41).Astfel de complecşi formează şi paladiul.

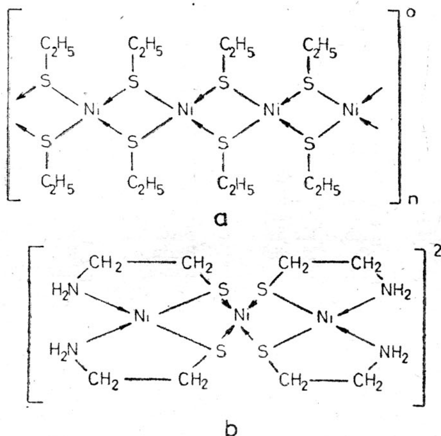


Fig. 8.41. Structura complecşilor polinucleari de nichel cu: *a* — mercaptanul; *b* — β-mecaptoetilamina.

9. Elementele metalice din blocul s

I A			II A		
Litiu,	$_3Li$	$[He]2s^1$	Beriliu,	$_4Be$,	$[He]2s^2$
Sodiu,	$_{11}Na$,	$[Ne]3s^1$	Magneziu,	$_{12}Mg$,	$[Ne]3s^2$
Potasiu,	$_{19}K$	$[Ar]4s^1$	Calciu,	$_{20}Ca$,	$[Ar]4s^2$
Rubidiu,	$_{37}Rb$,	$[Kr]5s^1$	Stronţiu,	$_{38}Sr$,	$[Kr]5s^2$
Cesiu,	$_{55}Cs$,	$[Xe]6s^1$	Bariu,	$_{56}Ba$,	$[Xe]6s^2$
Franciu,	$_{87}Fr$,	$[Rn]7s^1$	Radiu,	$_{88}Ra$,	$[Rn]7s^2$

Elementele alcaline (I*A*) şi alcalino-pămîntoase (II*A*) au electronul distinctiv situat într-un orbital *ns* şi configuraţia învelişului electronic exterior de tip $(n-1)s^2p^6ns^1$ respectiv $(n-1)s^2p^6ns^2$, cu excepţia litiului ($2s^1$) şi beriliului ($2s^2$).

Avînd electronul distinctiv „*s*" slab legat, atomii lor formează cu uşurinţă ioni electropozitivi (M^+ respectiv M^{2+}), manifestînd cîte o singură stare de oxidare. Fiind puternic electropozitive, ele nu pot apare în natură în stare liberă. Litiul şi beriliul se aseamănă în multe privinţe cu elementele situate în diagonală, din grupa următoare, magneziul respectiv aluminiul, ale căror raze atomice sînt foarte apropiate:

Li	Be	B
0,155 nm	0,112 nm	0,098 nm
Na	Mg	Al
0,190 nm	0,160 nm	0,126 nm

(Li → Mg; Be → Al)

În cazul beriliului, această asemănare se evidenţiază, în special, prin tendinţa de a forma legături net covalente în combinaţiile sale, în care numai formal se admite existenţa ionilor simpli de Be^{2+}.

9.1. Metale alcaline

Denumirea lor reflectă caracterul bazic, alcalin, al hidroxizilor corespunzători şi provine de la cuvîntul arab *al-kalium* = cenuşă, dat în antichitate produsului rezultat după arderea plantelor, din care se extrăgea carbonatul de potasiu (potasa). Ulterior, de la denumirea de *potash* (în limba engleză), *potasse* (în limba franceză) şi *Kali* — termen arab folosit de germani pentru carbonatul de potasiu, s-a dat numele de potasiu (kaliu) elementului 19, iar de la termenul grecesc *natron* şi *soude*, folosit în Franţa pentru carbonatul de sodiu, s-a denumit elementul 11, sodiu (natriu). Numele litiului derivă de la grecescul *litheos* = piatră, în legătură cu prezenţa sa în unii silicaţi, iar rubidiul şi cesiul, aflate printre primele elemente descoperite pe cale spectrală, poartă denumiri în legătură cu liniile caracteristice din spectrele lor: două linii de culoare roşu-închis = *rubideos* (latineşte), respectiv două linii de culoare albastră = *caesius* (latineşte, ~ boltă albastră). Elementul 87 a purtat la început numele de *virginiu*, în legătură cu statul Virginia (SUA) unde a fost cercetat, apoi de *Moldaviu*, propus de savantul român H o r i a H u l u b e i, pe bază de spectre X, în prezent numele de *Franciu* fiind atribuit de M. P e r r y, care a stabilit existenţa sa în familiile radioactive naturale, ca produs filial rezultat la dezintegrarea actiniului.

Sodiul şi potasiul se află printre cele mai răspîndite elemente în scoarţa terestră: 2,64% Na şi 2,40% K, sub formă de minerale care alcătuiesc zăcăminte exploatabile, dintre care cele mai importante sînt:

— halogenuri: $NaCl$ — *sarea gemă*, KCl — *silvina*, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ — *carnalita*, Na_3AlF_6 — *criolita*;

— azotaţi: $NaNO_3$ — *salpetrul de Chile*, KNO_3 — *salpetrul de potasiu*;

— sulfaţi: $Na_2SO_4 \cdot 12H_2O$ — *mirabilitul*, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 7H_2O$ — *polucitul*;

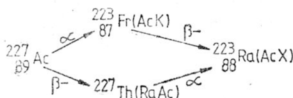
— aluminosilicaţi: $Na(AlSi_3O_8)$ — *albitul*, $K(AlSi_3O_8)$ — *ortoclasul*.

Litiul, rubidiul şi cesiul sînt metale rare, disperse, primul apărînd în cadrul unor aluminosilicaţi: $LiAl(SiO_3)_2$ — *spodumen*; $KLi_{1,5}Al_{1,5}(Si_3AlO_{10})(F, OH)_2$ — *lepidolit*, celelalte însoţind de regulă mineralele de sodiu şi potasiu, rubidiul neavînd minerale proprii. Deoarece are raza ionică apropiată de a potasiului, el este antrenat de mineralele acestuia.

În natură, sărurile metalelor alcaline provin din transformarea silicaţilor naturali insolubili sub acţiunea agenţilor atmosferici, sub formă de săruri solubile, care sînt transportate de apele curgătoare în mări şi oceane, unde s-au acumulat în decursul timpurilor, mai ales sub formă de clorură de sodiu. Prin evaporarea mărilor interioare, aceste săruri s-au depus în ordinea solubilităţii lor crescînde, formînd zăcăminte de sare (saline), care în straturile superioare pot fi impurificate cu săruri de potasiu şi magneziu. În prezent, ele se extrag din saline sau prin evaporarea apelor marine. Se menţionează faptul, că spre deosebire de sodiu, potasiul s-a

acumulat de 40 de ori mai puțin în apele marine, în schimb el a rămas în sol, fiind absorbit de coloizii prezenți aici, devenind un element indispensabil vieții plantelor.

Franciul este un element în exclusivitate radioactiv și se găsește în mineralele de uraniu, unde se formează prin dezintegrarea ^{227}Ac în cantități infime, $1,34 \cdot 10^{-11}$ g Fr la 3 tone de uraniu:



Metalele alcaline avînd potențiale de oxidare standard ridicate nu se pot obține prin electroliza soluțiilor apoase ale compușilor lor, deoarece ar forma hidroxizii respectivi. Metodele industriale de obținere a elementelor alcaline constau din electroliza clorurilor sau a hidroxizilor topiți. Deși se pot obține și pe calea reducerii metalotermice a hidroxizilor, carbonaților sau halogenurilor, aceste metode se folosesc mai ales în cazul rubidiului și cesiului. Indiferent de modul de obținere, elementele alcaline se purifică prin distilare în vid sau în atmosferă de gaz inert.

9.1.1. Proprietăți fizice

După modul de variație al proprietăților, elementele alcaline constituie o grupă omogenă. Cu excepția litiului, au cele mai mari volume atomice, raze atomice și raze ionice din perioada din care fac parte (tabelul 9.1). În stare elementară cristalizează în rețele cubice centrate intern, au duritatea <1 (scara Mohs), putînd fi tăiate cu cuțitul, cel mai moale fiind cesiul; sînt compresibile, putînd fi prelucrate prin presare și laminare la rece, litiul avînd proprietăți mecanice asemănătoare cu ale plumbului. Metale alb-argintii în tăietură proaspătă, în aer umed devin cenușii, în urma oxidării și carbonatării, fapt pentru care se păstrează sub petrol sau ulei de parafină. Elementele alcaline sînt cele mai ușoare metale, litiul, sodiul și potasiul avînd densități <1, litiul fiind cel mai ușor metal cunoscut (0,53), fapt pentru care plutește la suprafața petrolului. Sînt metale ușor fuzibile și volatile, vaporii lor, în majoritate monoatomici, sînt intens și caracteristic colorați, la fel și combinațiile volatile ale lor, capabile să coloreze flacăra incoloră a unui bec de gaz:

Li	Na	K	Rb	Cs
Roșu-cenușiu	Galben-intens	Violet	Roz-violet	Violet albastru

Au conductibilități electrice și termice mari, iar după valorile susceptibilităților magnetice sînt paramagnetice. După gazele rare, prezintă cele mai mici electronegativități dintre toate elementele și tensiuni de ionizare mici care scad în grupă de la litiu la cesiu, fiind cele mai tipice elemente metalice, fără capacitate de a accepta electroni. Se dizolvă în amoniac lichid, rezultînd soluții albastre-închise care devin arămii la concentrații

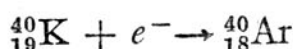
Tabelul 9.1

Proprietățile fizice ale metalelor alcaline.

Proprietăți fizice	Li	Na	K	Rb	Cs
Masa atomică	6,941	22,9898	39,098	85,4674	132,905
Volum atomic,(cm³/atom. g,la 20°C)	13,00	23,70	45,4	55,8	71,06
Raza atomică,nm	0,155	0,190	0,235	0,248	0,267
Raza ionică (M⁺),nm	0,060	0,095	0,135	0,148	0,168
Potențial de ionizare,eV	5,39	5,13	4,33	4,17	3,89
Potențial de electrod standard (M⁺/M),V	-3,045	-2,714	-2,925	-2,925	-2,92
Electronegativitate	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7.
Densitate,g/cm³(20°C)	0,53	0,97	0,86	1,53	1,90
Duritate (scara Mohs)	0,6	0,4	0,5	0,3	0,2
Temperatura de topire,°C	179,5	99,7	63,5	38,7	28,5
Temperatura de fierbere,°C	1340	883	776	713	690
Conductibilitatea termică (Ag=1)	0,16	0,33	0,23	–	–
Conductibilitatea electrică (Hg=1)	11	21,6	15,4	8,1	4,9
Susceptibilitatea magnetică ($\chi \cdot 10^{-6}$ u.e.m. la 18°C)	0,50	0,51	0,53	0,20	0,22
Culoarea	←Alb-argintie			→	Alb-aurie
Structura cristalină	←Cubică centrată				→
Răspîndire,%	$5 \cdot 10^{-3}$	2,64	2,40	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$

mari de metal, cu caracter reducător și stabilitate mică, descompunîndu-se încetul cu încetul în amiduri și hidrogen. Cu mercurul formează amalgame dintre care cele mai importante sînt amalgamele cu sodiu. Formează aliaje valoroase cu unele metale cum sînt cele de tip: Li—Mg; Li—Al; Li—Be; Li—Zn; Li—Ca; Na—K; Na—Pb; K—Ca; K—Pb; Rb—Na; Rb—Cs etc., cărora le îmbunătățesc proprietățile mecanice.

Franciul și toți izotopii săi naturali și artificiali sînt radioactivi cu timpi de înjumătățire mici, cei mai importanți fiind $^{223}Fr(T = 22$ min) natural și $^{212}Fr(T = 23$ min) artificial. Potasiul are un izotop radioactiv natural $^{40}K(T = 1{,}3 \cdot 10^9 a)$, care prin dezintegrare de tip K trece în argon:



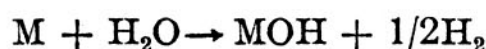
$$^{40}_{19}K + e^- \rightarrow {}^{40}_{18}Ar$$

Din această cauză, tuturor mineralelor naturale de potasiu li se poate determina „vîrsta" pe baza cantității de argon conținută *(metoda argonului)*. Rubidiul are, de asemenea, un radioizotop cu timp mare de înjumătățire ^{87}Rb $(T = 1{,}15 \cdot 10^{10}$ a).

9.1.2. Proprietăți chimice

Caracterizate prin faptul că sînt cele mai reactive și electropozitive elementele cunoscute, proprietăți care cresc în grupă de la litiu la cesiu, elementele alcaline formează exclusiv combinații în starea de oxidare (I),

iar în seria tensiunilor electrochimice ocupă primele locuri, în ordinea: Li, K, Rb şi Cs. Au caracter reducător, putînd deplasa metalele din oxizi, halogenuri şi alte combinaţii, caracter bine ilustrat şi de reacţia cu apa, cu formare de hidroxid şi degajare de hidrogen:



$$M + H_2O \rightarrow MOH + 1/2H_2$$

Spre deosebire de litiu a cărui reacţie cu apa este puţin energică, la următoarele elemente reacţia este din ce în ce mai energică, astfel că în cazul sodiului, căldura degajată topeşte metalul care pluteşte la suprafaţa apei.

Cu alcolii reacţionează asemănător cu apa, formînd alcoxizii (ROM) şi degajînd hidrogen.

Încălzite în aer uscat sau în oxigen, reacţionează diferit: pe cînd litiul mai întîi se topeşte, apoi arde trecînd în oxid, Li_2O, sodiul se aprinde trecînd în peroxid, Na_2O_2, iar celelalte elemente alcaline trec în superoxizi, MO_2, rubidiul şi cesiul apinzîndu-se spontan în aer chiar la temperatura camerei.

La cald, toate se combină cu hidrogenul, formînd hidruri ionice de tip MH, în care hidrogenul este ion negativ H^-.

Cu halogenii reacţionează diferenţiat spre a forma halogenurile corespunzătoare. Astfel, în atmosferă de fluor sau clor, toate se aprind şi ard cu flacără vie la temperatura camerei. În brom lichid, la temperatura camerei, spre deosebire de litiu şi sodiu care reacţionează numai la suprafaţă, celelalte se combină cu explozie. Cu iodul se combină violent numai la cald.

Litiul are numeroase proprietăţi asemănătoare cu magneziul, fiind mai puţin reactiv decît celelalte elemente din grupă şi singurul metal alcalin care reacţionează direct cu azotul molecular, chiar la 25 °C, şi cu siliciul, formînd Li_3N respectiv Li_6Si_2. Încălzit cu cărbune litiul formează şi o acetilură, Li_2C_2, spre deosebire de omologii săi din grupă, ale căror acetiluri se obţin prin încălzirea metalului respectiv în atmosferă de acetilenă.

Prin combinarea carbonului 60 (fulerena) cu potasiu, rubidiu şi cesiu, se formează substanţe de tipul MC_{60} cu proprietăţi supraconductoare cuprinse între 18 K şi 40 K. La cald, metalele alcaline reacţionează cu fosforul, arsenul şi stibiul, formînd *fosfuri*, M_3P, *arsenuri*, M_3As, respectiv *stibiuri*, M_3Sb. Spre deosebire de litiu, sodiul şi potasiul care se aprind în contact cu sulful topit, rubidiul şi cesiul reacţionează numai cu vaporii de sulf, în toate cazurile rezultînd *sulfuri*, M_2S.

9.1.3. Proprietăţi fiziologice

Ionii de sodiu şi potasiu sînt indispensabili pentru viaţa celulelor vii. În organismele animale predomină ionii de sodiu, care intervin în excitabilitatea şi contractibilitatea muşchilor. Ionii de potasiu au o acţiune antae gonistă celor de sodiu, inhibînd activitatea musculară şi exercitînd o acţiundiuretică, opusă celei hidratante a ionilor de sodiu. În regnul vegetal prei domină potasiul, plantele absorbind circa 5 kg potasiu la hectar. Deşîn doze mari sărurile de litiu sînt toxice, în doze mici au proprietăţi diul retice şi capacitatea de a dizolva acidul uric, utilizîndu-se în tratamentu artritei.

9.1.4. Întrebuințări

Litiul se utilizează pentru obținerea unor aliaje de aluminiu sau de plumb—calciu—sodiu cu rezistență mecanică sporită, agent de rafinare în metalurgie pentru îndepărtarea gazelor (hidrogen, azot, oxigen) sau a unor impurități (carbon, fosfor, arsen), catalizator, compușii săi la fabricarea sticlei, glazurilor ceramice, la săpunuri, lubrifianți și în industria farmaceutică.

Sodiul se utilizează la elaborarea unor aliaje de antifricțiune pe bază de plumb, reducător în procedeele metalotermice, în lămpile monocromatice cu vapori de sodiu, agent de răcire în reactoarele nucleare, agent reducător în chimia organică sub formă de amalgam de mercur, la sinteza unor compuși cum sînt: cianura, amidura, peroxidul și altele. Dintre sărurile sale, clorura, sulfatul și carbonatul sînt materii prime cu largă utilizare în tehnică și economie.

Potasiul are utilizări mai limitate, din cauza prețului mai ridicat. Se folosește ca reducător în metalotermie, la obținerea unor aliaje de plumb pentru lagăre, la confecționarea celulelor fotoelectrice etc. Sărurile sale au importanță deosebită la fabricarea îngrășămintelor pentru agricultură.

Rubidiul și cesiul, de asemenea, au utilizări limitate, din cauza costurilor foarte ridicate, fiind prezente în compoziția unor aliaje cu sodiu-potasiu-stibiu, și la fabricarea unor celule fotoelectrice.

9.1.5. Combinații

Majoritatea combinațiilor generate de elementele alcaline sînt ionice și incolore, cele metalorganice fiind în mică proporție covalente.

Hidrurile alcaline, MH, sînt substanțe solide, incolore, cristalizate în rețea cubică de tip NaCl, care topite disociază în ioni M^+ și H^-. Au caracter reducător și reacționează energic cu apa, formînd hidroxid și degajînd hidrogen.

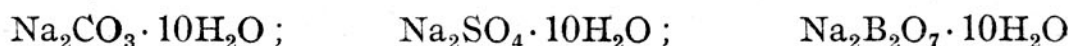
Oxizii, M_2O, substanțe solide colorate de la alb la portocaliu (Rb_2O), cristalizate în rețele cubice (tip antifluorină), cu excepția Li_2O cu rețea anti-CdI_2. Prin încălzire trec în peroxizi, iar cu apa formează hidroxizi. Absorb dioxid de carbon și amoniac, trecînd în carbonați respectiv amiduri.

Peroxizii, M_2O_2, substanțe microcristaline, galbene, cubice, prin încălzire se descompun în oxizi și oxigen, cu apa trec în hidroxizi și oxigen, absorb CO_2 și degajă oxigen. Sînt agenți oxidanți importanți.

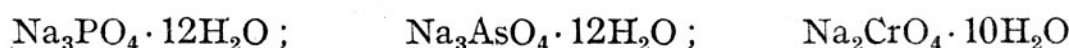
Hidroxizii, MOH, substanțe albe, opace, higroscopice, bazele cele mai puternice, ușor solubile în apă și alcool, cu mare degajare de căldură. Absorb CO_2 din aer carbonatîndu-se.

Halogenurile, MX, alb-incolore, ionice tipice, cu structură cubică tip NaCl, cu excepția RbCl, CsCl, CsBr, CsI cu rețea cubică (tip CsCl), solubile în apă, în afară de fluorurile de litiu și sodiu.

Sărurile oxoacizilor, cu excepţia celor cu anionul colorat, sînt alb-incolore, uşor solubile în apă. Cele de sodiu au tendinţa de a forma cristalohidraţi:



$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$; $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$; $Na_2B_2O_7 \cdot 10H_2O$

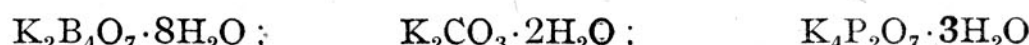


$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$; $Na_3AsO_4 \cdot 12H_2O$; $Na_2CrO_4 \cdot 10H_2O$

Într-o măsură mai mică, formează cristalohidraţi şi compuşii de litiu şi potasiu, cei de rubidiu şi cesiu fiind anhidri:

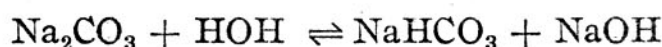


$Li_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$; $Li_2CrO_4 \cdot 2H_2O$; $LiMnO_4 \cdot 3H_2O$

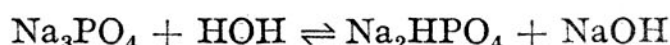


$K_2B_4O_7 \cdot 8H_2O$; $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$; $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$

Solubilitatea sărurilor de litiu se aseamănă cu a celor de magneziu, litiul posedînd cele mai multe săruri greu solubile (Li_2CO_3, Li_3PO_4, LiF). Printre sărurile greu solubile ale celorlalte elemente alcaline se numără: percloraţii $MClO_4$; M = K, Rb, Cs; hexacloroplatinatul de sodiu $[Na(H_2O)_3]_2[PtCl_6]$, tetrafenilboraţii $M[B(C_6H_5)_4]$; M = K, Rb, Cs; acetatul de uranil cu zinc şi sodiu, $NaZn[(UO_2)_3(CH_3COO)_9] \cdot 6H_2O$ şi altele. Sărurile elementelor alcaline cu acizii slabi (CH_3COO^-, CO_3^{2-}, CN^-, HS^-, PO_4^{3-}), în soluţie apoasă, hidrolizează cu reacţie alcalină. De exemplu:



$$Na_2CO_3 + HOH \rightleftharpoons NaHCO_3 + NaOH$$

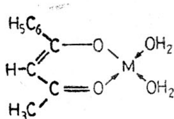


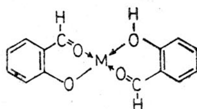
$$Na_3PO_4 + HOH \rightleftharpoons Na_2HPO_4 + NaOH$$

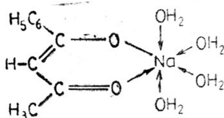
Elementele alcaline formează compuşi metalorganici ionici de tipul MR, unde R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5, cu excepţia celor de litiu, cu caracter covalent şi tendinţă de polimerizare. Din cauza configuraţiei electronice stabile de gaz rar a ionilor de metale alcaline, a razelor mari şi a slabei polarizabilităţi, au capacitate foarte redusă de a forma compuşi coordinativi. Printre puţinii complecşi relativ stabili se află cei cu aminoacizi, uree, fenantrolina, precum şi chelaţi cu benzoilacetona şi salicilaldehida (fig. 9.1). Odată cu descoperirea criptaţilor (1967) s-a stabilit că elementele alcaline pot forma compuşi cu liganzi polieterici macrociclici (fig.9.2, *a*) sau macropoliciclici (fig. 9.2, *b*), deosebit de stabili şi selectivi. Prin includerea unui ion metalic alcalin în cavitatea unui ligand macropoliciclic, apare o specie ionică nouă care se comportă ca un cation de metal alcalin „supergreu", cum sînt criptatul de sodiu $[Na^+ \subset 2.2.2.]$ şi de potasiu $[K^+ \subset 2.2.2.]$. Aceştia pot stabiliza specii neobişnuite, cum este sodiura de sodiu $[Na^+ \subset 2.2.2.]Na$, conţinînd ca anion sodiul, compus izolat sub formă de cristale aurii, cu luciu metalic. A fost sintetizat şi analogul de potasiu $[K^+ \subset 2.2.2.]K$, substanţă solidă, albastră şi paramagnetică.

9.2. Elemente alcalino-pămîntoase

Denumirea lor provine de la faptul că proprietăţile oxizilor şi hidroxizilor de calciu, stronţiu şi bariu reamintesc pe ale elementelor alcaline, pe cînd ale beriliului şi magneziului se aseamănă cu ale elementelor din







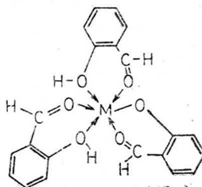
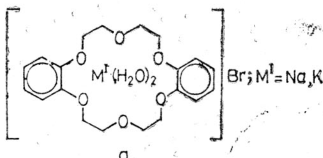


Fig. 9.1. Structura unor chelați de elemente alcaline cu: *a* — benzoilacetona; *b* — salicilaldehida, în ambele cazuri cu coordinare tetraedrică și octaedrică.



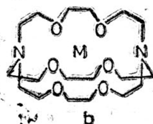


Fig. 9.2. Criptați ai metalelor alcaline cu liganzi macrociclici: *a* — cu polieteri de tip „coroană"; *b* — cu liganzi macrobiciclici.

grupa III*A*, în special cu aluminiul, cunoscute sub numele de „pămînturi". În particular, beriliul s-a numit gluciniu de la grecescul *glykys* = =dulce, referință la sărurile sale care au această calitate, numele actual provenind de la mineralul *beriliu*, din care se extrage. Magneziul și stronțiul au denumiri legate de locul unde au fost descoperite: Magnezia — oraș în Asia Mică și Stronțian — sat în Scoția. Numele calciului provine de la latinescul *calce* = piatră (piatră de var), al bariului de la grecescul *barus* = greu, iar al radiului de la latinescul *radius* = rază, referință la emisia de radiații nucleare.

Calciul și magneziul se află printre cele mai răspîndite elemente din scoarța terestră (3,50% Ca și 2,1% Mg), sub formă de masive de: carbonați ($CaCO_3$ — *calcar, piatră de var, marmură*; $MgCO_3$ — *magnezita*;

$CaCO_3 \cdot MgCO_3$—*dolomita*), sulfaţi ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$ — *gipsul*, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ — *epsomitul*), halogenuri (CaF_2 — *fluorina*, $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ — *carnalita*), silicaţi ($Ca(Al_2Si_2O_8)$ — *anortita*, $Ca_3(Si_3O_9)$ — *wolastonita*, $Mg_3(Si_4O_{11}) \cdot 3Mg(OH_2) \cdot H_2O$ — *serpentina*, $Mg_2(Si_4O_{10}) \cdot Mg(OH)_2$ — *talcul*, fosfaţi ($Ca_5(PO_4)_3F$ — *apatita*) etc.

Stronţiul şi bariul, mai puţin răspîndite (0,035% Sr ; 0,05% Ba), se găsesc sub formă de sulfaţi ($SrSO_4$ — *celestina*, $BaSO_4$ — *baritina*) şi carbonaţi ($SrCO_3$ — *stronţianita*, $BaCO_3$ — *witherita*). Beriliul este un element rar ($6{,}0 \cdot 10^{-4}$%) răspîndit sub formă de aluminaţi sau aluminosilicaţi ($Be(AlO_2)_2$ — *crisoberilul*, $Be_3Al_2(Si_6O_{18})$ — *berilul*). Radiul se găseşte în toate minereurile de uraniu, în special în U_3O_8 — *pechblendă*, circa 200 mg Ra/t de uraniu, fiind răspîndit în scoarţa terestră abia $2{,}0 \cdot 10^{-10}$%

Elementele alcalino-pămîntoase se obţin, în special, prin electroliza halogenurilor topite în amestec cu halogenuri alcaline, sau pe cale metalotermică, prin reducerea oxizilor sau halogenurilor cu siliciu, aluminiu sau sodiu. Radiul rezultă ca subprodus al industriei uraniului.

9.2.1. Proprietăţi fizice

Cu excepţia beriliului şi magneziului, celelalte elemente din grupa IIA (calciul, stronţiul, bariul şi radiul) formează o grupă parţial omogenă, fiind numite *alcalino—pămîntoase propriu-zise*. Volumele şi razele atomice sînt mari, în perioade urmînd imediat după elementele alcaline, cu excepţia beriliului la care acestea scad mult. În comparaţie cu ionii metalelor alcaline, din cauza atracţiei electronilor planetari de către sarcina nucleară pozitivă, au razele ionice mult mai mici (tabelul 9.2).

Spre deosebire de beriliu şi magneziu care cristalizează în reţea hexagonal-compactă, calciul, stronţiul şi radiul prezintă reţele cubice cu feţe centrate, iar bariul reţea cubică centrată intern. Aceste structuri, precum şi existenţa mai multor stări alotropice, la calciu şi stronţiu, determină o variaţie neordonată a proprietăţilor fizice în grupă. Metale alb-argintii în tăietură proaspătă, în aer devin cenuşii, acoperindu-se cu o peliculă de oxid. Cu excepţia beriliului şi magneziului se păstrează sub petrol sau ulei de parafină. În afară de radiu, sînt metale uşoare, dar mai grele decît cele alcaline, mai dure decît plumbul, beriliul fiind atît de dur (6,7 scara Mohs) încît zgîrie sticla. Spre deosebire de beriliu care este casant, neputînd fi laminat şi trefilat, magneziul în stare pură este deosebit de maleabil şi plastic. Temperaturile de topire şi de fierbere au valori mai ridicate decît ale metalelor alcaline. Sărurile volatile colorează flacăra incoloră a unui bec de gaz în culori caracteristice:

Ca	Sr	Ba	Ra
Roşu-cărămiziu	**Roşu-carmin**	**Galben-verzui**	**Carmin**

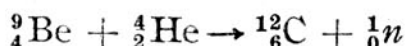
Conductibilităţile termice şi electrice sînt mari la beriliu, magneziu şi calciu şi au valori mici la stronţiu şi bariu. Electronegativităţile lor sînt mici, în perioade urmînd imediat după ale elementelor alcaline, faţă de care au valori mai mari (0,9—1,5). Tensiunile de ionizare, mici, atestă faptul că atomii lor cu excepţia beriliului, pierzînd electronii ns^2, se ionizează uşor, trecînd în ioni pozitivi de M^{2+} cu configuraţie de gaz rar.

Tabelul 9.2.

Proprietățile fizice ale metalelor alcalino-pămîntoase.

Proprietăți fizice	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Masa atomică	9,0122	24,305	40,08	87,62	137,34
Volum atomic, (cm^3/atom·g, la 20°C)	4,85	14,00	26,1	34,0	38,3
Raza atomică, nm	0,112	0,160	0,197	0,216	0,222
Raza ionică (M^{2+}), nm	0,031	0,065	0,099	0,113	0,135
Potențiale de ionizare, (1) în V (2)	9,32 18,21	7,64 15,03	6,11 11,87	5,69 11,03	5,21 10,00
Potențial de electrod standard (M^{2+}/M), V	-1,85	-2,37	-2,87	-2,89	-2,90
Electronegativitatea	1,5	1,2	1,0	1,0	0,9
Densitatea, g/cm^3 (20°C)	1,86	1,74	1,54	2,60	3,70
Duritate (scara Mohs)	6,7	2,5	2,3	1,8	3,0
Temperatura de topire, °C	1284	651	845	757	710
Temperatura de fierbere, °C	2967	1107	1384	1366	1637
Conductibilitatea termică (Ag=1)	0,38	0,38	0,30	—	—
Conductibilitatea electrică (Hg=1)	10,4	20,4	21,8	3,0	1,5
Susceptibilitatea magnetică ($\chi \cdot 10^{-6}$ u.e.m., la 18°C)	-1,0	0,55	1,10	-0,2	0,9
Culoarea	Cenușiu-deschis	← Alb-argintie →			
Structura cristalină	h.c	h.c	α-c.f.c. β-h.c.	α-c.f.c. β-h.c.	c.c.
Răspîndirea, %	$6{,}0 \cdot 10^{-4}$	2,1	3,5	0,035	0,05

Caracterul electropozitiv crește în grupă de la beriliu la radiu. Calciul, stronțiul și bariul se dizolvă în amoniac lichid, rezultînd soluții albastre-închise la culoare, care la evaporare depun cristale de hexaammine de tip $[M(NH_3)_6]$. Cu metalele formează o serie de aliaje, dintre care cele mai importante sînt: *duraluminiul* (Al cu Mg, Cu, Si, Mn) și *elektronul* (Mg cu Al, Zn, Mn). Radiul este prezent în cele trei familii radioactive naturale cu 4 radioizotopi, cel mai reprezentativ fiind ^{226}Ra ($T = 1620a$), membru al familiei uraniului. Beriliul, prin bombardare cu particule α de la o sursă de ^{210}Po, ^{226}Ra sau ^{239}Pu dă naștere la o reacție nucleară cu emisie de neutroni cu spectru energetic continuu:



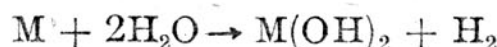
$$^{9}_{4}Be + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{12}_{6}C + ^{1}_{0}n$$

9.2.2. Proprietăți chimice

Elementele alcalino-pămîntoase formează combinații numai în starea de oxidare (II), beriliul asemănîndu-se, în multe privințe, cu elementul în diagonală, aluminiul, iar ionul de magneziu Mg^{2+}, cu cel de zinc, Zn^{2+}. Beriliul manifestă caracter esențial covalent, neformînd combinații în care să existe ioni simpli de Be^{2+} ca atare, nici măcar în BeF_2 și BeO cu caracter parțial ionic, deși formal, în unele reacții se operează cu ionul

de beriliu Be^{2+}. De asemenea, și unii compuși de magneziu au legături cu apreciabil caracter covalent. Elemente puternic electropozitive, radiul, bariul, stronțiul și calciul urmează în seria tensiunilor după cesiu, iar magneziul după sodiu și gadoliniu. Au caracter reducător, la cald putînd disloca unele metale, mai ales tranziționale din oxizi sau halogenuri (procedeul Kröll).

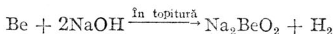
Elementele alcalino-pămîntoase propriu-zise și amalgamul de magneziu reacționează cu apa la rece, cu degajare de hidrogen și formare de hidroxid :



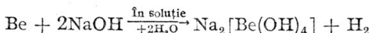
$$M + 2H_2O \rightarrow M(OH)_2 + H_2$$

Reacția nu are loc cu beriliul și magneziul, deoarece acestea, în prezența apei, formează un strat protector de hidroxizi greu solubili.

Fiind metale puternic electropozitive, se dizolvă ușor în acizi minerali diluați, cu formare de săruri și degajare de hidrogen, cu excepția beriliului care se dizolvă numai în HCl sau H_2SO_4 concentrați, precum și în hidroxizi alcalini topiți sau în soluții concentrate la cald, cînd rezultă berilați :

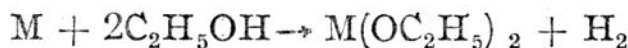


$$Be + 2NaOH \xrightarrow{\text{în topitură}} Na_2BeO_2 + H_2$$



$$Be + 2NaOH \xrightarrow[+2H_2O]{\text{în soluție}} Na_2[Be(OH)_4] + H_2$$

Beriliul, în acid azotic concentrat, devine pasiv întocmai ca aluminiul. Elementele alcalino-pămîntoase reacționează cu alcoolul etilic formînd etilați și degajînd hidrogen :



$$M + 2C_2H_5OH \rightarrow M(OC_2H_5)_2 + H_2$$

Deși au mare afinitate pentru oxigen, ele reacționează diferențiat. Pe cînd calciul, stronțiul și bariul se oxidează ușor, trecînd în oxizi de tip MO chiar la temperatura camerei, bariul se aprinde în aer prin simplă presare. Beriliul și magneziul, în aceste condiți, nu sînt atacate de oxigen Prin încălzirea sub formă de pulberi sau benzi subțiri, se aprind și ard cu flacără vie, magneziul cu o lumină albă-orbitoare, trecînd în oxizi normali (BeO, MgO). Încălzite în atmosferă de hidrogen la 400 °C, elementele alcalino-pămîntoase, cu excepția beriliului, reacționează cu hidrogenul formînd hidruri ionice de tipul MH_2. Încălzite și introduse în atmosferă de fluor sau clor, beriliul și magneziul reacționează cu incandescență, pe cînd în brom sau iod, reacția are loc la temperaturi mai ridicate. Calciul, stronțiul și bariul reacționează numai cu fluorul la temperatura ambiantă, și anume cu incandescență, reacțiile cu ceilalți halogeni fiind posibile numai la cald. Tot la cald, elementele alcalino-pămîntoase se combină cu sulful, seleniul, telurul, azotul, fosforul, arsenul, și stibiul spre a forma *sulfuri*, MS, *seleniuri*, MSe, *telururi*, MTe, *azoturi*, M_3N_2, *fosfuri*, M_3P_2, *arsenuri*, M_3As_2 respectiv *stibiuri*, M_3Sb_2. Cu excepția beriliului, elementele alcalino-pămîntoase reacționează la cald cu carbonul, formînd *carburi ionice* de tipul MC_2, care se descompun cu apa în hidroxid și acetilenă.

Carbura de beriliu, Be_2C, se obține pe cale indirectă, în reacția dintre oxidul de beriliu și carbon la temperatură înaltă; și ea reacționează cu apa, în mod deosebit, degajînd metan alături de $Be(OH)_2$. În atmosferă de amoniac gazos, calciul, stronțiul și bariul se transformă, la cald, în *amiduri* de tipul $M(NH_2)_2$.

9.2.3. Proprietăți fiziologice

Spre deosebire de beriliu, bariu și compușii lor solubili, care sînt toxici, magneziul, calciul și într-o măsură mai mică stronțiul sînt elemente importante pentru regnul vegetal și animal. În regnul vegetal, magneziul se află în frunze, fructe și clorofilă, iar calciul în organele de susținere. În regnul animal, magneziul are rol plastic în compoziția scheletului, fiind prezent în mușchi, inimă, creier, ficat etc., influențînd activitatea unor enzime. Calciul se găsește în toate țesuturile, în primul rînd în cel osos, reglînd echilibrul hidric în contracția organelor, acționînd antagonic față de ionii de magneziu și de cei alcalini. Introdus în organism, radiul și sărurile sale cauzează maladia actinică. Depus pe ace de oțel, în trecut s-a utilizat ca sursă de iradiere în tratamentul cancerului.

9.2.4. Întrebuințări

Beriliul se folosește la prepararea aliajelor pe bază de cupru (bronzuri de beriliu) cu rezistență mecanică mare și anticorosive, la confecționarea ferestrelor pentru tuburile de raze X, la prepararea surselor de neutroni de laborator.

Magneziul este cel mai utilizat în stare metalică, la fabricarea unor redresori de curent, în pirotehnie (rachete luminoase), ca agent reducător în metalotermie, dezoxidant al unor aliaje, la obținerea unor aliaje ușoare cu însușiri metalice superioare, cum sînt: *duraluminiul* cu 0,2–2% Mg, *elektronul* cu 90% Mg și *magnaliul* cu 3–20% Mg. Dintre compușii săi, cei mai utilizați sînt: oxidul, material refractar, derivații Grignard în sinteza organică, sulfatul în medicină și alții.

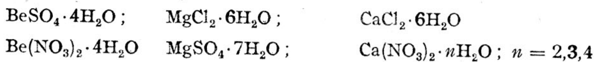
Calciul metalic se utilizează ca agent reducător în metalotermie, la prepararea unor aliaje pe bază de plumb pentru lagăre, la desulfurarea produselor petroliere și la purificarea gazelor rare. Dintre compușii săi, cei mai utilizați sînt: carbura, oxidul, hidroxidul, carbonatul, sulfatul și clorura, importante materii prime pentru diverse ramuri industriale și în construcții.

Stronțiul și *bariul* intră, de asemenea, în compoziția unor aliaje pe bază de plumb, iar combinațiile sale se folosesc în pirotehnice, în particular sulfatul de bariu la prepararea betoanelor grele pentru protecția împotriva radiațiilor nucleare electromagnetice.

9.2.5. Combinații

Cu excepția beriliului care formează combinații cu legături predominant covalente, ionii de Be^{2+} neputînd fi prezenți atît în stare solidă, cît și în soluție, caracter prezent în parte și în cazul magneziului, elementele alcalino-pămîntoase propriu-zise generează compuși cu un grad pronunțat de ionicitate al legăturilor, care crește în grupă o dată cu numărul atomic Z al elementelor.

În general, compușii acestor elemente sînt alb-incolori, cu excepția celor cu anion colorat (CrO_4^{2-}, MnO_4^- etc.). Spre deosebire de sărurile de beriliu care au gust dulce, cele de magneziu sînt amare. În comparație cu elementele alcaline, elementele din grupa II*A* au un număr mai mare de săruri greu solubile în apă, cum sînt: fluorurile (cu excepția BaF_2), carbonații, sulfații (cu excepția $BeSO_4$ și $MgSO_4$), azotații (excepție $Be(NO_3)_2$, fosfații, oxalații, cromații etc. Sărurile solubile, fără excepție, separă cristalohidrați:



$BeSO_4 \cdot 4H_2O$; $MgCl_2 \cdot 6H_2O$; $CaCl_2 \cdot 6H_2O$

$Be(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ $MgSO_4 \cdot 7H_2O$; $Ca(NO_3)_2 \cdot nH_2O$; $n = 2,3,4$

Hidrurile, MH_2, sînt substanțe solide, alb-cenușii, cu caracter reducător, care reacționează energic cu apa, alcoolii și amoniacul, cu degajare de hidrogen.

Oxizii, MO, sînt substanțe solide, alb-incolore, cu caracter bazic, cristalizate în rețele cubice (tip NaCl), cu excepția BeO hexagonal (tip würtzită) cu caracter amfoter ca de altfel și MgO. Cei alcalino-pămîntoși propriu-ziși, cu apa, generează hidroxizi.

Hidroxizii, $M(OH)_2$, sînt pulberi albe, cristalizate în rețele hexagonal-stratificate (tip CdI_2), delicvescente, bazice, a căror tărie și solubilitate crește în grupă de la magneziu la bariu. $Be(OH)_2$ face excepție, fiind amfoter, deci solubil în acizi diluați și hidroxizi alcalini, în cazul celor din urmă formînd berilați solubili $M_2^I[Be(OH)_4]$.

Halogenurile, MX_2, se deosebesc de ale beriliului, care au legături covalente și hidrolizează în mediu apos. Halogenurile celorlalte elemente din grupă sînt ionice, fluorurile cristalizînd în rețea cubică (excepție MgF_2-tetragonală), restul în rețele hexagonal-stratificate (tip CdI_2), cu excepția $MgCl_2$, romboedrică ($CdCl_2$), incolore, delicvescente.

Carbonații, MCO_3, sînt compuși greu solubili în apă, cu excepția $BeCO_3$ ușor solubil, care sub acțiunea CO_2 formează hidrogenocarbonați ușor solubili în apă. Prin disocierea termică trec în oxizi și CO_2, iar sub acțiunea acizilor minerali degajă CO_2.

Sulfații, MSO_4, cu excepția celor de beriliu și magneziu, sînt greu solubili în apă, solubilitatea variind în ordinea:



$$CaSO_4 > SrSO_4 > BaSO_4 > RaSO_4$$

Combinații metalorganice. Beriliul și magneziul formează compuși de tip BeR_2, unde $R = CH_3$, C_2H_5 respectiv MgR_2, iar $R = CH_3$, C_2H_5, C_6H_5, substanțe reactive și sensibile la acțiunea oxigenului și a umidității. Magneziul se remarcă prin capacitatea de a forma halogenuri magneziuorganice de tip RMgX (reactiv Grignard), foarte importante în sinteza organică.

Combinații complexe. Deși au capacitate mică de a forma combinații complexe, beriliul generează cu ușurință ioni complecși cum sînt: $[Be(OH)_4]^{2-}$; $[BeF_4]^{2-}$; $[Be(CO_3)_2]^{2-}$; $[Be(SO_4)_2]^{2-}$; $[Be(C_2O_4)_2]^{2-}$ pre-

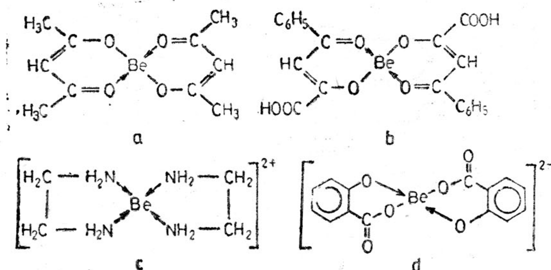


Fig. 9.3. Structura unor chelați de beriliu cu:
a — acetilacetona; *b* — acidul benzoil-piruvic; *c* — etilendiamina; *d* — acidul salicilic.

cum și ionul $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ prezent în cristalohidrați, ori tetraammina $[Be(NH_3)_4]Cl_2$ foarte stabilă la încălzire. Tot beriliul generează numeroși chelați cu etilendiamina, acetil-acetona, acidul benzoil-piruvic și acidul salicilic (fig. 9.3). Acetil-acetona formează chelați asemănători și cu restul elementelor alcalino-pămîntoase.

De asemenea ionul de magneziu ,avînd un caracter ușor covalent al legăturilor sale, generează un număr restrîns de complecși, clasici, cum sînt tetra- și hexaaquaclorații $[Mg(H_2O)_4](ClO_4)_2$, $[Mg(H_2O)_6](ClO_4)$ (la −60°C), tetra- și hexamaminele $[Mg(NH_3)_4Cl_2$ respectiv $[Mg(NH_3)_6]X_2$ unde X = =Cl, Br, I, nestabile și higroscopice. Printre complecșii neutrii de tip nechelatic, se află diciclopentadienil-magneziul, $Mg(C_5H_5)_2$, cristale incolore, cu o structură asemănătoare cu a ferocenului (fig. 9.4) și bromo-etil-bis(eteratul) de magneziu, $Mg(C_2H_5)Br \cdot 2(C_2H_5)_2O$ (fig. 9.5). Ionii de magneziu reacționează cu oxina (C_9H_6NOH), în prezență de NH_4Cl și NH_4OH la pH 9,5—12,5 formînd un oxinat neutru de magneziu $[Mg(\textit{oxinat})_2] \cdot 2H_2O$, precipitat galben-brun (fig. 9.6) iar cu complexonul EDTA, un chelat (fig. 9.7) la pH ~ 10.

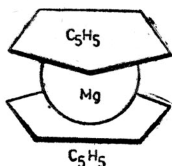


Fig. 9.4. Structura diciclopentadienil magneziului.

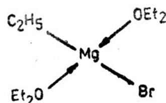


Fig. 9.5. Structura bromo-etil-bis(eterului) de magneziu.

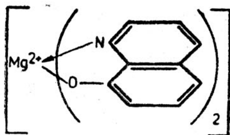


Fig. 9.6. Structura oxinatului de magneziu.

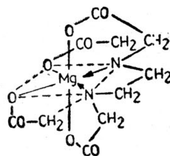


Fig. 9.7. Structura complexonatului de magneziu cu EDTA.

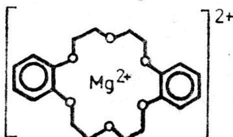


Fig. 9.8. Structura cripatului de magneziu cu dibenzo-24-cooroană-8.

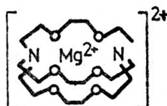


Fig. 9.9. Structura cripatului de magneziu cu o diamină macrobiciclică.

Deosebit de interesante sînt reacțiile ionului de magneziu cu polieterii macrociclici octadentați, cum este dibenzo-24-coroană-8, cînd formează criptați foarte stabili (fig. 9.8). Astfel de compuși mai stabili și mai selectivi se obțin cu diaminele macrobiciclice, cum este $[Mg^{2+} \subset 2.2.2]$ (fig. 9.9). Elementele alcalino-pămîntoase propriu-zise au o capacitate și mai mică de a forma compuși coordinativi. Spre deosebire de ionii de calciu care generează chelați cu diripidilul, acidul malic, acidul picrolonic, feronul și murexidul, ionii de stronțiu se complexează numai cu murexidul, iar cei de bariu cu acidul picrolonic. În schimb toate elementele acestei grupe dau chelați cu complexonul EDTA.

10. Elementele metalice din blocul p

IIIA	IVA	VA	VIA
Aluminiu, $_{13}Al$ $[Ne]3s^2p^1$			
Galiu, $_{31}Ga$ $[Ar]3d^{10}4s^2p^1$	Germaniu, $_{32}Ge$ $[Ar]3d^{10}4s^2p^2$		
Indiu, $_{49}In$ $[Kr]4d^{10}5s^2p^1$	Staniu, $_{50}Sn$ $[Kr]4d^{10}5s^2p^2$	Stibiu, $_{51}Sb$ $[Kr]4d^{10}5s^2p^3$	
Taliu, $_{81}Tl$ $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2p^1$	Plumb, $_{82}Pb$ $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2p^2$	Bismut, $_{83}Bi$ $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2p^3$	Poloniu, $_{84}Po$ $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2p^4$

Structura învelișurilor electronice exterioare ale lor, de tip ns^2p^{1-4} este caracterizată de prezența unei perechi de electroni *s* „inerți", mai puternic atrași de nucleu, care manifestă o rezistență remarcabilă față de participarea la diferite interacții. Aluminiul și galiul se evidențiază prin capacitatea de a forma compuși cu deficiență de electroni, conținînd legături tricentrice, bi- sau polielectronice. În general, au caracter metalic mai puțin pronunțat decît al metalelor de tip *s*, iar proprietățile lor corespund unor comportări intermediare între elementele metalice și nemetalice. Variația neregulată a proprietăților fizico-chimice subliniază caracterul neomogen al metalelor de tip *p*.

La elementele din perioada a VI-a (taliu, plumb, bismut), stările de oxidare inferioare sînt cele mai caracteristice, în care taliul (I), în multe privințe, reamintește elementele alcaline, precum și argintul, iar plumbul (II) se aseamănă, în unele comportări, cu metalele alcalino-pămîntoase. Poloniul are comportări analoage cu telurul, dar mai ales cu bismutul, pe care îl însoțește frecvent, caracterul lui metalic fiind mai puțin pronunțat decît al telurului.

Numele aluminiului vine de la latinescul *alumen* = alaun, dat încă din antichitate de greci și romani substanțelor astringente, al galiului de la latinescul *Gallea* = Franța, iar indiului și taliului de la liniile albatru-indigo, respectiv verde (lat. *thalles* = ramură verde) din spectrele acestor elemente. Germaniului, descoperit de W i n k l e r, i s-a dat numele în cinstea țării sale. Originea denumirii staniului și plumbului nu este eluci-

dată. Numele de staniu ar veni de la cuvîntul latin *stannum* = cositor, care are la bază termenul *stas* = dur, stabil, din limba sanscrită, iar a plumbului de la grecescul *plumbus*. Stibiul şi-a luat numele de la grecescul *stimmi* = mineral de stibiu, iar bismutul de la germanul *weissmuth* = materie albă, cum se numea sulfura sa. În ce priveşte poloniul, numele i s-a atribuit de către descoperitoarea lui Marie Curie (1898), în cinstea patriei sale de origine Polonia.

Aluminiul este cel mai răspîndit metal din scoarţa terestră, în raport cu celelalte elemente, ocupînd locul al treilea (7,5%), mai ales sub formă de aluminosilicaţi, cum sînt: $K(AlSi_3O_8)$ — *ortoclasul*, $Na(AlSi_3O_8)$ — *albitul*, $Ca(Al_2Si_2O\ )$ — *anortita*, *zeoliţii*, *ultramarinele* etc., $Al_2O_3 \cdot H_2O \sim$ $\sim AlO(OH)$ — *bauxita*, $[Al(OH)_3]_n$ — *hidrargilita*, α-Al_2O_3 — *corindonul*, cu varietăţi colorate: *leucosafir* — incolor, *safir* — albastru, *rubin* — roşu, *topaz* — galben, *smaragd* — verde, cu caracter de pietre preţioase, Na_3AlF_6 — *criolita* etc.

Galiul, indiul, taliul şi germaniul sînt metale rare, disperse, însoţind aproape constant zincul în blende. Galiul mai acompaniază aluminiul în argile şi bauxite, taliul mai este prezent în numeroase pirite, iar germaniul se mai găseşte, în mici concentraţii, în unele ape minerale, cărbuni, ţiţei etc. Stibiul şi bismutul apar sub formă de sulfuri: Sb_2S_3 — *stibină* respectiv Bi_2S_3 — *bismutină*. Poloniul se formează prin dezintegrări α-active succesive, în familiile radioactive naturale. Sursa din care se extrage este U_3O_8 — *pechblenda*, care conţine circa 0,2 mg Po la un gram de radiu.

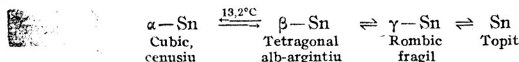
În prezent, întreaga producţie mondială de aluminiu se obţine prin electroliza Al_2O_3 în criolită topită. Galiul, indiul, taliul şi germaniul, după ce se extrag din produsele şi subprodusele de la metalurgia neferoaselor, se transformă în oxizi, care se reduc la cald cu hidrogen molecular. Staniul şi plumbul se obţin prin reducerea oxizilor (SnO_2, PbO) cu cărbune, iar stibiul şi bismutul se prepară pe cale metalotermică, tratînd sulfurile corespunzătoare la cald cu fier.

10.1. **Proprietăţi fizice**

În stare elementară, metalele de tip *p*, deşi, cristalizează în reţele compacte sau aproape compacte cu caracter metalic, structurile lor, în comparaţie cu ale metalelor de tip *s*, sînt mai puţin obişnuite şi deosebite de reţelele tipic metalice. Dintre metalele de tip *p*, numai aluminiul, plumbul şi taliul prezintă reţele compacte, tipic metalice cu structură cubică, cu feţe centrate (taliul are şi o varietate hexagonal-compactă). Celelalte metale din blocul *p* au structuri neobişnuite. Astfel, galiul posedă reţea ortorombică formată din molecule diatomice, indiul şi β-staniul (alb) posedă reţele tetragonale cu feţe centrate aproape compacte, asemănătoare dar nu identice cu reţelele tipic metalice, germaniul şi α-staniul (cenuşiu) reţele cubice covalente (tip diamant), stibiul şi bismutul reţele romboedrice asemănătoare cu reţeaua arseniului, iar poloniul o reţea monoclină.

Aceste structuri evidenţiază, în cadrul metalelor de tip *p*, un caracter metalic mai puţin pronunţat decît al metalelor de tip *s*, iar proprietăţile lor generale corespund unei comportări intermediare între elementele cu

caracter metalic și nemetalic. De aceea, în trecere de la un element la altul, modificările structurale determină modificări profunde și o variație mult mai puțin regulată a proprietăților fizico-chimice. Acest lucru se observă și în cazul aceluiași element care prezintă polimorfie. De exemplu, pe cînd α-staniul (cenușiu) are proprietăți semiconductoare, β-staniul (alb) prezintă conductibilitate metalică. De fapt, staniul prezintă trei forme polimorfe :



Deși, transformarea β-staniu în α-staniu se face încet, odată începută, ea progresează rapid în întreaga masă a metalului, care se pulverizează. Fenomenul are acțiune negativă asupra conservării obiectelor de muzeu confecționate din staniu și poartă numele de *ciuma staniului*.

Urmărind modul în care variază volumele și razele atomice (tab. 10.1), se constată că la început ele scad în grupă odată cu creșterea numărului atomic Z, apoi cresc din nou. Această comportare se datorește, în principal, efectelor contracțiilor d și f, care se fac simțite imediat după seriile de metale tranziționale d și f. Aceste variații ale dimensiunilor atomice, corelate cu structurile metalelor de tip p, determină variația neregulată a proprietăților lor fizice și un caracter mai puțin omogen al lor. Ca urmare, metalele p au temperaturi de topire joase (156—960°C) și puncte de fierbere înalte (1560—2700°C), care la galiu prezintă o diferență neobișnuit de mare între ele (29,8—2070°C). Avînd tendință accentuată de supratopire, galiul rămîne în stare lichidă după topire la temperatura camerei, timp îndelungat. La fel și bismutul poate rămîne în stare de supratopire circa 30°C sub punctul de topire. Totodată, galiul și bismutul au o proprietate excepțională : la topire își micșorează volumul cu circa 3,2% respectiv și-l măresc

Tabelul 10.1

Proprietățile fizice ale metalelor de tip *p*.

Proprietăți fizice	Al	Ga	In	Tl	Ge	Sn	Pb	Sb	Bi
Masa atomică	26,9815	69,72	114,82	204,37	72,59	118,69	207,2	121,75	208,9804
Volum atomic, cm^3/atm.g (20°C)	10	11,76	15,74	17,25	13,55	16,23	18,72	18,20	21,24
Raza atomică, nm	0,143	0,141	0,166	0,171	0,137	0,162	0,175	0,161	0,182
Raza ionică, nm	0,050	0,062	0,081	0,095	0,053	0,071	0,084	0,062	0,074
Potențial de ionizare, eV (1')	5.98	6,00	5,79	6,11	7,88	7,34	7,42	8,64	8,00
Potențial de electrod, V	-1,66	-0,53	-0,34	-0,72		-0,136	-0,126	0,20	0,23
Electronegativitatea	1,5	1,6	1,7	1,8	1,8	1,8	1,9	1,9	1,9
Densitatea, g/cm^3 (20°C)	2,7	5,93	7,29	11,85	5,35	5,7	11,34	6,62	9,84
Duritatea (scara Mohs)	2,6	2-3	1,1-1,2	1,5	6,3	1,5-1,8	1,5	3,3	2,1-2,5
Temperatura de topire, °C	660	29,8	156	449	958	231,8	327,5	630,5	271,5
Temperatura de fierbere, °C	2450	2070	2100	1390	2708	2362	1620	1380	1560
Conductibilitatea electrică (Hg=1)	37,7	1,87	11,2	5,3		7,2	4,6	2,4	0,9
Structura cristalină	c.f.c.	r.	r.	α-h.c. β-c.f.c.	c.	α-c. β-tetr.	c.c.	trigonală h	trigonală h
Răspîndire, %	7,5	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$

la solidificare, fapt pentru care densitatea în stare lichidă este mai mare decît în stare solidă. În opoziție cu acestea, topirea plumbului este însoțită de creșterea de volum cu 3,27%. Prin încălzire, indiul sublimează în vid la 900°C, iar taliul se volatilizează la 174°C. Metale alb-argintii cu excepția α-staniului cenușiu, taliul, plumbul și stibiul prezintă nuanțe cenușiu-albăstrui, iar bismutul, nuanțe roșietice.

În afară de aluminiu, celelalte în aer se închid la culoare, acoperindu-se cu o peliculă de oxid protector.

Singurul metal de tip *p* ușor este aluminiul (*d* 2,7), restul fiind metale grele, cele mai mari valori fiind întîlnite la taliu și plumb (11,85 respectiv 11,34).

Metale moi și foarte plastice, cu excepția galiului, germaniului, stibiului și bismutului, casante, care pot fi transformate în pulberi prin simplă mojarare. Cel mai dur dintre ele este germaniul (6,3 scara Möhs), iar cel mai maleabil este aluminiul, urmat de staniu, ambele metale putînd fi trase în fire și foi subțiri. Plumbul și taliul deși se zgîrie cu unghia și se laminează în foi subțiri, nu se pot trage în fire, deoarece au rezistență mică la tracțiune. La temperaturi cuprinse între 150—200°C și bismutul poate fi prelucrat, dar numai prin presare.

Dintre ele, aluminiul are cea mai mare conductibilitate electrică și termică (circa jumătate din a cuprului). Galiul, taliul și staniul au conductibilități mici, iar germaniul este un excelent semiconductor. Astfel de proprietăți prezintă și stibiul și bismutul.

Totodată, stibiul și bismutul au proprietăți fotoelectrice, iar bismutul este un element fluorescent în UV sub acțiunea razelor catodice și activator pentru sulfura de zinc. Indiul prezintă supraconductibilitate la 3,37K. Din punct de vedere magnetic, bismutul este substanța cea mai diamagnetică pe unitatea de volum.

La încălzire taliul este foarte volatil și colorează flacăra incoloră în verde. La fel, vaporii bismutului sînt colorați în verde sau albastru verzui. Cristalele de galiu și de bismut sînt anizotrope, iar galiul și plumbul lasă pe hîrtie o urmă cenușiu-neagră.

Metalele din blocul *p* se remarcă prin capacitatea de a forma aliaje deosebit de valoroase cum sînt cele pe bază de aluminiu (*duraluminiurile, alnico*), aliajele pe bază de plumb-staniu pentru lipit moale, pentru lagăre sau cele tipografice (Pb—Sn—Sb), aliajele ușor fuzibile pe bază de bismut sau pentru fotocatozi (Bi—Cs).

10.2. Proprietăți chimice

Caracterul electrochimic situează aceste elemente, cu excepția stibiului (III) și bismutului (III), înaintea hidrogenului. Așa cum atestă potențialele redox, cel mai activ dintre ele este aluminiul, care urmează în seria tensiunilor în scara de hidrogen, după beriliu. Se înscriu apoi, galiul, indiul și taliul cu valori apropiate de ale fierului (III), staniului (II) și plumbului (II), în general, avînd activitate chimică redusă. Pe lîngă starea de oxidare maximă a acestor elemente, corespunzătoare cu numărul grupei din care

fac parte, ele pot funcţiona şi într-o stare de oxidare inferioară mai mică cu două unităţi, care este atribuită existenţei perechii de electroni *s* inerţi. Starea de oxidare inferioară este cu atît mai stabilă, cu cît creşte valoarea lui *n*. Astfel, pe cînd la elementele din grupa aluminiului starea de oxidare caracteristică şi cea mai stabilă este (III), taliul are cea mai mare stabilitate în starea de oxidare (I), care este dominantă în chimia lui, asemănîndu-se în multe privinţe cu metalele alcaline precum şi cu argintul.

La fel în grupa IV*A*, pe cînd derivaţii cei mai stabili ai germaniului şi staniului se află în starea de oxidare (IV), la plumb cei mai stabili corespund stării de oxidare (II), ionul de Pb^{2+} asemănîndu-se, în unele comportări, cu ionii metalelor alcalino-pămîntoase. Cu excepţia taliului şi a plumbului, toate metalele de tip *p*, în special aluminiul, sînt stabile în aer umed sau uscat, deoarece se acoperă cu o peliculă protectoare de oxizi. Taliul, deşi nu se oxidează în aer uscat, în prezenţa umidităţii oxidarea sa este rapidă, fapt pentru care se păstrează sub glicerină. Plumbul, sub acţiunea aerului umed ce conţine dioxid de carbon, se acoperă cu un strat de carbonat bazic : $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$. Aluminiul, galiul şi indiul, din cauza stratului protector de oxizi, nu descompun apa la rece sau la cald. Taliul metalic, în apă sau cu umiditatea din aer, se corodează ca urmare a formării TlOH cu degajare de H_2, iar la cald descompune vaporii de apă. Prin tratarea aluminiului cu o soluţie de cianură sau clorură mercurică, în urma formării unui amalgam, acesta devine mai activ şi descompune apa cu degajare de hidrogen. Germaniul, staniul, plumbul, stibiul şi bismutul descompun apa la temperaturi ridicate cu formare de oxizi. Bismutul este nestabil în contact cu apa trecînd în Bi_2O_3, iar în prezenţă de CO_2 în carbonat bazic de bismut. Pulberea de aluminiu şi foiţele subţiri, încălzite la un bec de gaz, se aprind şi ard cu flacără luminoasă, trecînd în oxid (Al_2O_3). Avînd mare afinitate pentru oxigen, el dislocuieşte metalele din oxizii lor, pe baza unor reacţii foarte exoterme *(aluminotermie)*. La fel, prin încălzire indiul arde cu flacără violetă trecînd în In_2O_3, iar taliul topit arde cu flacără verde. În oxigen se transformă în Tl_2O, iar la temperaturi mai înalte, în Tl_2O_3. Singur galiul prin încălzire, chiar la roşu, se acoperă cu o peliculă protectoare, pierzîndu-şi luciul, dar nu suferă oxidări ulterioare.

Peste 700°C, germaniul şi staniul trec în dioxizi, plumbul în PbO sau Pb_3O_4, iar peste 750°C, stibiul şi bismutul se aprind şi ard cu flacără, transformîndu-se în Sb_2O_3 respectiv Bi_2O_3. Se menţionează că deşi bismutul compact este stabil în aer în mediu ambiant, cel piroforic arde spontan, trecînd în Bi_2O_3 galben.

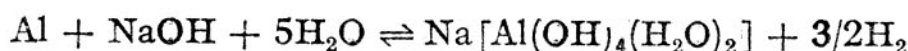
Reacţiile cu halogenii sînt foarte diferite. La temperatura obişnuită, fluorul reacţionează numai cu taliul, plumbul şi stibiul, rezultînd fluoruri în starea de oxidare minimă, reacţia cu taliu fiind energică. Clorul şi bromul reacţionează cu aluminiul, galiul, staniul şi stibiul spre a forma compuşi în stările de oxidare superioare, reacţia pulberii de aluminiu în atmosferă de clor sau brom decurgînd cu lumină şi degajare de căldură La cald, metalele de tip *p* reacţionează cu toţi halogenii, formînd halogenurile corespunzătoare în stările de oxidare maximă, cu excepţia taliului, plumbului, şi bismutului, care generează halogenuri numai în stările de oxidare cele mai joase (TlX, PbX_2, BiX_3) şi a fluorurilor de galiu şi indiu care nu se pot obţine pe cale directă.

Cu celelalte elemente nemetalice, reacţiile metalelor de tip *p* chiar la temperaturi ridicate sînt foarte diferite. Astfel, cu carbonul, se combină numai aluminiul şi galiul, formînd carburi de tip M_4C_3. De asemenea, nu se cunosc siliciuri ale metalelor *p*, dar staniul şi plumbul topite pot dizolva siliciul fără a se combina. Singurul metal *p* care reacţionează la cald cu azotul molecular este aluminiul (AlN). Aluminiul, galiul şi indiul se combină cu fosforul alb, iar staniul cu fosforul roşu. Arsenul şi stibiul sînt solubile în orice proporţie, în staniu şi bismut. Sulful, seleniul şi telurul reacţionează la cald cu toate metalele de tip *p*, formînd compuşi în stările de oxidare reprezentative ale lor.

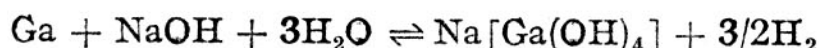
Reacţiile cu acizii minerali diferă în funcţie de potenţialele redox ale acestor metale. Pe cînd aluminiul, galiul, indiul, taliul şi staniul se dizolvă în acid clorhidric diluat la rece, germaniul şi stibiul nu reacţionează cu acesta nici la cald. În schimb, plumbul este atacat de acidul clorhidric concentrat cu formare de $H_2[PbCl_4]$, iar bismutul numai la cald şi în prezenţă de oxigen.

Acizii clorhidric diluat şi fluorhidric nu reacţionează cu plumbul, datorită formării, la suprafaţa acestuia, de pelicule protectoare de $PbCl_2$ respectiv PbF_2 greu solubile în hidracizii corespunzători. În acid sulfuric diluat şi la rece se dizolvă numai aluminiul, galiul, taliul şi staniul, trecînd în sulfaţi. Acidul sulfuric concentrat pasivizează aluminiul şi plumbul la rece, dizolvînd la cald indiul, germaniul, staniul, plumbul, stibiul şi bismutul cu formare de sulfaţi în stările de oxidare inferioare, cu excepţia staniului care formează $Sn(SO_4)_2$.

Spre deosebire de acidul azotic diluat, care reacţionează la rece cu aproape toate elementele de tip *p* (excepţie indiul şi germaniul care reacţionează la cald), formînd azotaţii corespunzători stărilor de oxidare inferioare, acidul azotic fumans pasivizează staniul, plumbul şi bismutul, transformînd germaniul şi stibiul în oxizii superiori (GeO_2, Sb_2O_5), staniul în $SnO_2 \cdot nH_2O$ şi bismutul în $Bi(NO_3)_3$. Soluţiile concentrate de hidroxizi alcalini dizolvă metalele de tip *p*, cu excepţia indiului, taliului şi bismutului. Aluminiul şi galiul reacţionează chiar la rece, conform reacţiilor:



$$Al + NaOH + 5H_2O \rightleftharpoons Na[Al(OH)_4(H_2O)_2] + 3/2H_2$$



$$Ga + NaOH + 3H_2O \rightleftharpoons Na[Ga(OH)_4] + 3/2H_2$$

iar staniul, plumbul şi stibiul se transformă în: $M^I_2[Sn(OH)_6]$, $M^I_2[Pb(OH)_4]$, $M^I[Sb(OH)_4]$.

10.3. Proprietăţi fiziologice

Aluminiul nu are efecte toxice, putînd fi utilizat pentru confecţionarea vaselor pentru uz casnic. Dintre compuşii săi, hidroxidul, fosfatul şi carbonatul bazic se utilizează în tratamentul ulcerului duodenal şi în combaterea hiperacidităţii gastrice. În cantităţi mari, sărurile sale pot provoca iritaţii gastrointestinale, iar în industriile care fabrică astfel de săruri, se pot înregistra dermite de contact şi astm bronşic.

Galiul nu este deloc toxic.

Indiul deşi nu este toxic pentru organismul uman, nu este admisă folosirea lui şi a aliajelor sale la confecţionarea instalaţiilor din industria alimentară sau farmaceutică. În doze mici, unii compuşi ai săi stimulează creşterea părului. Compuşii taliului sînt toxici, iar în doze mari produc căderea părului. Spre deosebire de SnH_4, $Sn(CH_3)_4$ şi $Sn(C_2H_5)_4$ care sînt foarte toxici pentru sistemul nervos, germaniul, staniul şi compuşii solubili ai acestora au toxicitate foarte redusă pentru organismul omenesc şi sînt toxici pentru plante.

Plumbul şi majoritatea compuşilor săi sînt toxici pentru organismul omenesc şi animale, intoxicaţiile de acest gen fiind cunoscute sub denumirea de *saturnism*. La muncitorii care lucrează cu plumb şi aliaje de plumb (tipografi etc.) astfel de intoxicaţii apar ca boală profesională. Spre deosebire de compuşii *bismutului* care introduşi prin injecţii intravenoase în organism sînt foarte toxici, iar introduşi în tubul digestiv nu sînt toxici datorită insolubilităţii lor, combinaţiile solubile ale stibiului sînt foarte toxice.

Poloniul este toxic pentru organismul uman şi animal. Introdus în organism provoacă efecte radiochimice ca urmare a iradierilor locale.

10.4. Întrebuinţări

Aluminiul şi aliajele sale au o mare aplicabilitate în metalurgie şi industria construcţiilor de maşini, la confecţionarea de piese, motoare, maşini, avioane, vagoane cisterne, în industria chimică, alimentară, în industria electrotehnică sub formă de sîrme şi cabluri, la construcţia de aparate electrice, sub formă de foiţe la ambalarea produselor alimentare şi farmaceutice, în tehnica nucleară, ca reducător în metalotermie, în particular în aluminotermie, iar amalgamat cu mercur ca reducător în chimia organică.

Dintre combinaţiile sale, cele mai utilizate sînt oxidul (refractar, abraziv), hidroxidul, alaunii (mordanţi) şi aluminosilicaţii, în special caolinurile (industria ceramică etc.).

Galiul şi *indiul* şi-au găsit aplicaţii la confecţionarea aliajelor cu puncte de topire coborîte. În particular, aliajul In-Au este foarte apreciat în tehnica dentară.

Taliul se utilizează ca adaos la confecţionarea aliajelor antifricţiune pentru cuzineţi, iar galiul, avînd o diferenţă mare între punctul de topire şi cel de fierbere, este un material valoros în structura termometrelor pentru temperaturi cuprinse între 600—1500°C. De asemenea, amalgamul de taliu şi mercur, cu puncte de solidificare scăzute (—60°C), se foloseşte la umplerea termometrelor. Galiul şi indiul aliate cu germaniu se comportă ca semiconductori. Reţine atenţia arseniura de galiu, semiconductor cu proprietăţi superioare siliciului şi cu posibilităţi de utilizare imprevizibile ca supraconductor. Galiul se mai remarcă şi în calitate de luminofor în tuburile fluorescente, în lămpile cu vapori de galiu (pentru componentele albastre şi roşii), iar indiul se adaugă la confecţionarea oglinzilor pentru reflectoare puternice. Oxidul de galiu şi oxidul de taliu se folosesc cu succes la fabricarea sticlelor optice cu indice de refracţie mare. Unii compuşi de galiu

au efect catalizator în anumite reacţii organice, iar sulfatul de taliu (I) este otravă pentru combaterea rozătoarelor.

Germaniul este un excelent tranzistor, utilizat în industria electronică.

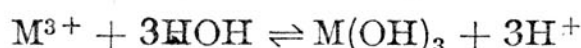
Din cauza toxicităţii reduse, *staniul* este foarte mult folosit sub formă de foiţe (staniol), pentru ambalarea produselor alimentare şi farmaceutice, la cositorirea cutiilor de conserve, a tablei, cînd se obţine tablă albă, dar mai ales la fabricarea aliajelor cum sînt: *bronzurile* (Sn—Cu), *aliajele tipografice* (Pb—Sb—Sn), *aliajele de lipit* (Sn—Pb) etc.

Plumbul se utilizează la instalaţiile sanitare şi în laboratoare, sub formă de conducte de apă, de canal, la fabricarea acumulatoarelor acide, a ecranelor de protecţie împotriva radiaţiilor penetrante, a containerelor pentru transportul substanţelor radioactive, dar mai ales, la elaborarea aliajelor antifricţiune pentru lagăre, a celor de lipit, uşor fuzibile şi tipografice, la confecţionarea utilajelor şi ambalajelor cu care se lucrează sau în care se păstrează acid fluorhidric sau sulfuric. Oxizii săi se folosesc ca pigmenţi la fabricarea sticlelor cristal şi optice, a emailurilor etc.

Stibiul şi *bismutul* se folosesc la prepararea aliajelor de staniu, plumb şi cadmiu, a aliajelor uşor fuzibile, iar aliajele Bi—Cs la confecţionarea fotocatozilor cu sensibilitate mare în spectrul vizibil. Numeroşi compuşi ai săi cum ar fi: salicilatul bazic de bismut, iodobismutatul de chinină, sarea bazică a acidului galic (dermatol) constituie valoroase preparare farmaceutice.

10.5. Combinaţiile metalelor din grupa III A

Cu excepţia aluminiului, celelalte metale din grupă pot forma combinaţii în stările de oxidare (I, II şi III). La aluminiu, galiu şi indiu, starea de oxidare cea mai stabilă şi reprezentativă este (III), pe cînd la taliu, (I). Combinaţiile de aluminiu, galiu şi indiu (III) sînt incolore, uşor solubile în apă, cînd hidrolizează cu reacţie acidă, separînd hidroxizii respectivi:



$$M^{3+} + 3HOH \rightleftharpoons M(OH)_3 + 3H^+$$

Pe cînd oxizii şi hidroxizii de aluminiu şi galiu (III) sînt substanţe amfotere, capabile să se dizolve în acizi şi hidroxizi alcalini spre a forma hidroxocomplecşi, hidroxidul de indiu (III), ca de altfel şi cei de taliu (I) şi (III) sînt bazici:

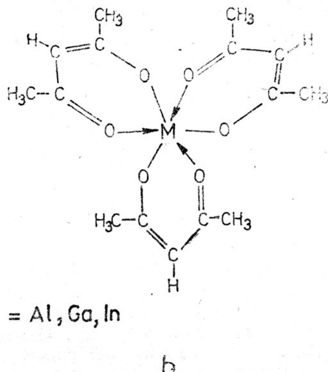


$$Al(OH)_3 + NaOH + 2H_2O \rightleftharpoons Na[Al(OH)_4(H_2O)_2]$$



$$Ga(OH)_3 + NaOH \rightleftharpoons Na[Ga(OH_4)]$$

Trihalogenurile de aluminiu, galiu şi indiu, substanţe albe, se dizolvă în apă cu reacţie energică şi degajare de căldură, reacţia fiind însoţită de hidroliză. Cele de aluminiu, prin evaporare din soluţii apoase, depun cristale de $[Al(H_2O)_6]X_3$; X = Cl, Br, I. Sulfaţii de aluminiu şi galiu cristalizează cu 18 molecule de apă: $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $Ga_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, iar cel de indiu cu 3 molecule de apă, $In_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$. Cu sulfaţii alcalini formează *alauni* de tipul: $M^IM^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, unde M^{III} = Al, Ga, In; M^I = = Na, K, Rb, Cs, NH_4, cristale cubice (octaedre) incolore, izomorfe. Alu-



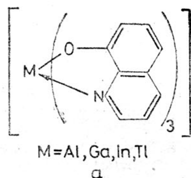


Fig. 10.1. Chelați ai metalelor din grupa aluminiului cu:
a — oxina; *b*— acetilacetona.

miniul, galiul și indiul formează derivați alchilici și arilici de tipul $M(CH_3)_3$, $M(C_2H_5)_3$ și $M(C_6H_5)_3$, unde M = Al, Ga, In, substanțe lichide sau solide, reactive si volatile (cu excepția celor de indiu). De asemenea, formează chelați cu oxina și acetilacetona (fig. 10.1), aluminiul și cu alizarina S (fig. 10.2).

Spre deosebire de celelalte metale din grupa III*A*, taliul formează cele mai stabile combinații în starea de oxidare(I). Ionul de Tl^+ se aseamănă în multe privințe cu metalele alcaline, în special cu Rb^+, este incolor și înlocuiește metalele alcaline în alauni. De asemenea, oxidul Tl_2O, hidroxidul TlOH și carbonatul Tl_2CO_3 sînt ușor solubili în apă și au caracter puternic bazic, asemănător cu cei de potasiu. Taliul (I) poate forma poliioduri (TlI_3) și polisulfuri (Tl_2S_5). Azotatul, $TlNO_3$, cloratul $TlClO_3$, percloratul $TlClO_4$ și alaunul $TlAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ sînt izomorfi cu sărurile de potasiu corespunzătoare. Halogenurile de taliu, TlX, se aseamănă cu cele de argint, fluorura TlF fiind foarte solubilă în apă, restul greu solubile. Clorura de taliu TlCl este fotosensibilă, ca și clorura de argint, dar insolubilă în amoniac. Combinațiile taliului (III) au stabilitate mai redusă decît cele de taliu (I), hidrolizează cu caracter acid, au proprietăți oxidante, iar în soluții apoase se reduc la taliu (I). Formează tetra- și hexahalogenotalați alcalini de tipul: $M^I[TlX_4]$; X = Cl, Br; $M_3[TlX_6]$; X = F, Cl, Br, în particular talații de taliu: $Tl[TlCl_4]$, $Tl[TlBr_4]$ și $Tl_3[TlCl_6]$. Se cunoaște și acidul, $H[TlCl_4] \cdot 3H_2O$, sub formă de cristale incolore. Oxi-

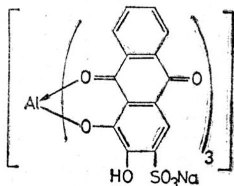


Fig. 10.2. Chelatul aluminiului cu alizarina S.

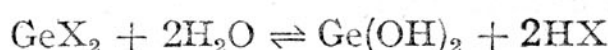
dul, Tl_2O_3, şi hidroxidul, $Tl(OH)_3$, în realitate aquaoxid, $Tl_2O_3 \cdot nH_2O$, sînt substanţe cu caracter bazic. Sulfatul, $Tl_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$, se prezintă sub formă de cristale incolore, care se descompun în apă. Formează derivaţi alchilici şi arilici: $Tl(CH_3)_3$, $Tl(C_2H_5)_3$ şi $Tl(C_6H_5)_3$, substanţe incolore sau galbene, hidrolizabile în apă.

10.6. Combinaţiile germaniului, staniului şi plumbului

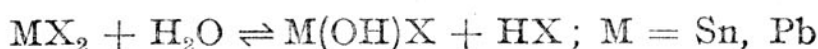
Germaniul, staniul şi plumbul formează combinaţii în stările de oxidare (II) şi (IV).

Combinaţii în starea de oxidare (II). Pe cînd combinaţiile de germaniu (II) şi staniu (II) au stabilitate redusă şi caracter puternic reducător, mai ales în mediu alcalin, combinaţiile de plumb (II) sînt stabile şi manifestă caracter reducător numai faţă de oxidanţii energici. Cu excepţia oxizilor (SnO negru-cenuşiu, PbO galben sau roşu), a sulfurilor (SnS brună, PbS neagră-cenuşie), a iodurilor (SnI_2 roşie-portocalie, PbI_2 galbenă-aurie) şi a $SnBr_2$-galbenă, combinaţiile lor sînt alb-incolore. Oxizii (SnO, PbO) şi hidroxizii lor $Ge(OH)_2$,$Sn(OH)_2$,$Pb(OH)_2$ sînt amfoteri, solubili în hidroxizii alcalini, cu formare de tetrahidroxocomplecşi de tip $M^I_2[M(OH)_4]$. În exces de hidroxizi alcalini şi prin şedere în aer, în cazul staniului se ajunge la $M^I_2[Sn(OH)_6]$.

Spre deosebire de dihalogenurile de germaniu şi staniu, solubile în apă (excepţie iodura) şi higroscopice, dihalogenurile de plumb sînt greu solubile în apă rece, solubile in apă fierbinte, toate avînd tendinţa de a hidroliza cu formare de hidroxid ($Ge(OH)_2$) sau de săruri bazice $Sn(OH)X$, $Pb(OH)X$:

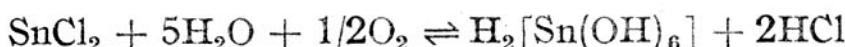


$$GeX_2 + 2H_2O \rightleftharpoons Ge(OH)_2 + 2HX$$



$$MX_2 + H_2O \rightleftharpoons M(OH)X + HX; \; M = Sn, Pb$$

În cazul compuşilor de staniu (II), dacă hidroliza are loc în prezenţă de oxigen, se obţine acidul hexahidroxostanic:



$$SnCl_2 + 5H_2O + 1/2O_2 \rightleftharpoons H_2[Sn(OH)_6] + 2HCl$$

Sulfurile de germaniu şi staniu, greu solubile în apă, sînt solubile în polisulfură de amoniu, cu formare de tiosăruri: $(NH_4)_2GeS_3$ respectiv $(NH_4)_2SnS_3$. De asemenea, sulfaţii se deosebesc prin solubilităţi, $SnSO_4$ fiind solubil în apă, pe cînd $PbSO_4$ este greu solubil în apă. Ionul de Pb^{2+} se aseamănă, în multe privinţe, cu ionii metalelor alcalino-pămîntoase, de exemplu izomorfismul sulfaţilor, carbonaţilor şi cromaţilor. Staniul şi plumbul formează derivaţi alchilici şi arilici de tipul: $Sn(C_2H_5)_2$, $Sn(C_6H_5)_2$ galbeni, greu solubili în apă, care se deosebesc de $Pb(CH_3)_2$, $Pb(C_6H_5)_2$ pulberi roşii, covalente, cu stabilitate redusă, capabili să disproporţioneze în aer şi să se oxideze la Pb (IV). Staniul (II) formează chelaţi cu ditiolul (1—metil-mercapto—3,4—benzen) şi tioanilida (fig. 10.3), iar plumbul (II) cu ditizona şi benzoilacetona (fig. 10.4).

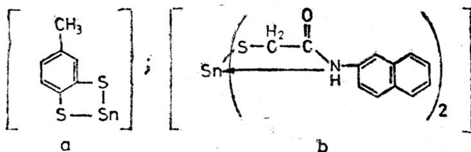


Fig. 10.3. Chelații de staniu (II) cu:
a — ditiolul; *b* — tioanilida.

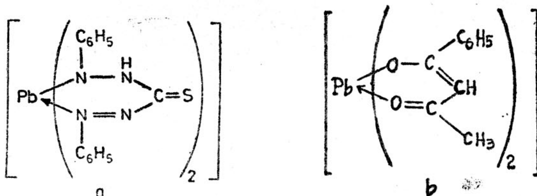
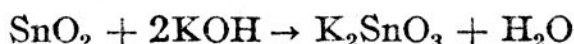
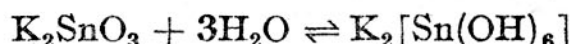


Fig. 10.4. Chelați de plumb (II) cu:
a — ditizona; *b* — benzoilacetona.

Combinații în starea de oxidare (IV). Spre deosebire de germaniu (IV) și staniu (IV) care formează numeroase combinații cu mare stabilitate, fără caracter oxidant, plumbul (IV) generează un număr mic de compuși cu stabilitate redusă, care în afară de dioxid nu pot exista în soluție apoasă, covalente și cu caracter oxidant. Cu apa, combinațiile lor hidrolizează, în cazul celor de plumb (IV) această tendință fiind mai accentuată. De asemenea, au mare capacitate de a forma complecși hexacoordinați. Dintre compușii lor, hidrurile (GeH_4, SnH_4, PbH_4) sînt gaze incolore, toxice, iar dioxizii (SnO_2, PbO_2) au caracter amfoter. GeO_2 și SnO_2 prin topire cu hidroxizi alcalini trec în *metagermanați* sau *metastanați* anhidri de tipul $M^I_2MO_3$, care cu apa hidrolizează, în cazul staniului trecînd la *hexahidroxostanați*. Dioxidul de plumb trece direct în *hexahidroxoplumbat*, prin tratare cu soluții concentrate de hidroxizi alcalini:



$$SnO_2 + 2KOH \rightarrow K_2SnO_3 + H_2O$$

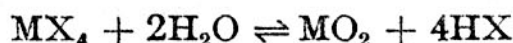


$$K_2SnO_3 + 3H_2O \rightleftharpoons K_2[Sn(OH)_6]$$

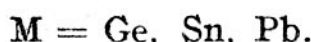


$$PbO_2 + 2KOH + 2H_2O \rightleftharpoons K_2[Pb(OH)_6]$$

Pe cînd germaniul (IV) și staniul (IV) formează compuși cu toți halogenii, la plumbul (IV) se cunosc numai fluorura PbF_4 — cristale incolore și clorura $PbCl_4$ — lichid uleios galben care la cald explodează. Toate aceste halogenuri hidrolizează, rezultînd dioxizi hidratați:



$$MX_4 + 2H_2O \rightleftharpoons MO_2 + 4HX$$



$$M = Ge,\ Sn,\ Pb.$$

Printre compuşii hexacoordinaţi se remarcă următorii acizi tari, substanţe cristaline, delicvescente: $H_2[SnCl_6] \cdot 6H_2O$ incolor şi $H_2[SnBr_6] \cdot 8H_2O$ galben, cărora le corespund hexahalogenostanaţi anhidri sau hidrataţi de tipul $M^I_2[SnX_6]$; X = F, Cl, Br, I, iar M^I = metale alcaline. În cazul plumbului, $H_2[Pb(OH)_6]$ este foarte instabil, în apă hidrolizînd instantaneu la PbO_2. În schimb hexahidroxoplumbaţii, $M^I_2[Pb(OH)_6]$, se pot izola sub formă de cristale incolore (cele alcaline), care se alterează în aer şi se descompun hidrolitic cu apa la PbO_2.

În trecut se considera $GeO_2 \cdot 2H_2O$, proaspăt precipitat, a fi acidul ortogermanic H_4GeO_4, iar $SnO_2 \cdot 2H_2O$, proaspat precipitat, a fi acidul α-stanic (ortorombic) ~ $Sn(OH)_4$, care prin uscare ar trece în acid β-stanic (metastanic) ~ $(H_2SnO_3)_n$. Cercetări recente au stabilit că aceştia sînt dioxizi hidrataţi şi nu pot fi consideraţi ca oxoacizi. În schimb, prin topirea dioxizilor cu hidroxizi alcalini, rezultă *metagermanaţi*, $M^I_2GeO_3$, respectiv *metastanaţi* anhidri, $M^I_2SnO_3$, săruri ale acizilor ipotetici, hidrolizabile. Deşi la plumb nu s-au cunoscut niciodată astfel de oxoacizi, s-au preparat *metaplumbaţi* de tipul $M^I_2PbO_3$, prin topirea PbO_2 cu hidroxizi alcalini, şi *ortoplumbaţi*, $M^{II}_2PbO_4$, ai metalelor alcalino-pămîntoase, în particular sarea de plumb Pb_2PbO_4 fiind oxidul dublu, Pb_3O_4 (miniul), de culoare roşie.

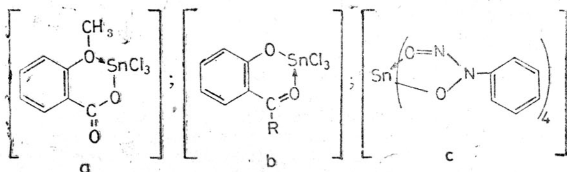


Fig. 10.5. Chelaţi de staniu (IV) cu:
a — acidul *o*-metoxibenzoic; *b* — *o*-hidroxiacetofenona; *c* — cupferona.

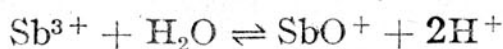
Germaniul, staniul şi plumbul (IV) formează tetraderivaţi alchilici şi arilici, cei de plumb fiind alterabili, cu legături predominant covalente şi cu proprietăţi antidetonante (se adaugă în benzine). Staniul (IV) formează chelaţi cu acidul *o*-metoxibenzoic, *o*-hidroxiacetofenona şi cu cupferona (fig. 10.5).

10.7. Combinaţiile stibiului şi bismutului

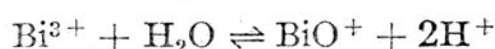
Spre deosebire de stibiu care în combinaţiile sale prezintă atît caracter metalic cît şi nemetalic, bismutul are caracter metalic mai pronunţat. Caracteristic pentru sărurile lor, indiferent de starea de oxidare, este tendinţa accentuată de hidroliză cu formare de săruri bazice.

În starea de oxidare (III), se cunosc un număr mare de combinaţii stabile ale acestor elemente, în cazul stibiului caracterul metalic fiind mai accentuat decît în starea de oxidare (V). Cationii lor Sb^{3+} şi Bi^{3+} nu pot exis-

ta decît în soluţii puternic acide, din cauza tendinţei de hidroliză, cînd formează săruri bazice de *stibil*, respectiv *bismutil*:



$$Sb^{3+} + H_2O \rightleftharpoons SbO^+ + 2H^+$$



$$Bi^{3+} + H_2O \rightleftharpoons BiO^+ + 2H^+$$

În soluţii puternic bazice se află anioni de forma $[Sb(OH)_4]^-$ respectiv $BiOH^{2+}$.

Oxidul de stibiu (III), Sb_2O_3 — cristale albe ca zăpada prezintă două structuri : o varietate cubică în care este dimer, Sb_4O_6, cu reţea moleculară în nodurile căreia sînt dispuse molecule de tip ciclic, urotropinic, cu cei patru atomi de stibiu situaţi în vîrfurile unui tetraedru şi o varietate ortorombică, $(Sb_2O_3)_n$, compus macromolecular alcătuit din piramide trigonale, unite în lanţuri duble infinite. Greu solubil în apă, el prezintă caracter amfoter, solubilizîndu-se în hidroxizi alcalini, cu formare de tetrahidroxocomplecşi de forma $M^I[Sb(OH)_4]$.

În opoziţie cu acesta, oxidul de bismut (III), Bi_2O_3, substanţă galben-brună, cubică sau tetragonală, prezintă caracter bazic, dizolvîndu-se numai în acizi minerali.

Stibiul (III) formează un oxid hidratat, $Sb_2O_3 \cdot nH_2O$, precipitat alb, amfoter, care a fost descris în trecut ca hidroxid, $Sb(OH)_3$, solubil în hidroxizi alcalini, cu formare de tetrahidroxocomplecşi de tipul $M^I[Sb(OH)_4]$.

În comparaţie cu acesta, bismutul (III) formează un hidroxid, $Bi(OH)_3$, pulbere albă, amorfă, cu caracter bazic, solubil în acizi, care prin deshidratare trece în oxihidroxid: $BiO(OH)$.

Trihalogenurile lor, SbX_3 şi BiX_3, substanţe cristaline alb-incolore, cu excepţia iodurilor colorate în roşu, sublimabile la cald, sînt higroscopice sau delicvescente, hidrolizabile cu apa, cînd trec în oxihalogenuri, $SbOX$, respectiv $BiOX$, greu solubile în apă. Trisulfura de diantimoniu, Sb_2S_3, pulbere roşie, galbenă, neagră, se deosebeşte de cea de bismut (III), prin faptul că se dizolvă în sulfuri alcaline sau de amoniu, cu formare de tiosare de tipul M^ISbS_2. Sulfura de bismut (III), Bi_2S_3 — cristale romboedrice negre solubile în acizi minerali, sublimează prin încălzire.

Azotaţii $Sb(NO_3)_3$, $Bi(NO_3)_3$ şi sulfaţii $Sb_2(SO_4)_3$ şi $Bi_2(SO_4)_3$, substanţe cristaline alb-incolore, foarte higroscopice, hidrolizează cu apa formînd compuşi bazici greu solubili.

Stibiul şi bismutul în starea de oxidare (III) formează complecşi cu NC = 4, 5, 6, în special din clasa acidocomplecşilor. Bismutul (III) formează chelaţi cu ditizona (fig. 10.6).

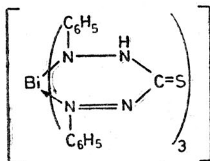
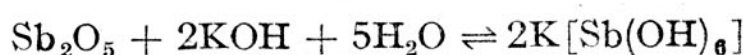


Fig. 10.6. Chelatul de bismut (III) cu ditizona.

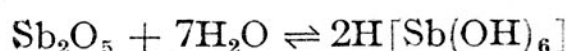
Dintre derivații alchilici și arilici se menționează: $Sb(CH_3)_3$, $Sb(C_2H_5)_3$ — lichide incolore, $Sb(C_6H_5)_3$, $Bi(CH_3)_3$ — lichid incolor, fumegător, spontan inflamabil în aer, $Bi(C_6H_5)_3$ — solid, incolor, stabil în aer.

În starea de oxidare (V), pe cînd stibiul formează un mare număr de combinații stabile cu caracter predominant acid, ușor hidrolizabil în apă și cu caracter oxidant în mediu acid, bismutul generează un număr mic de compuși, în general nestabili și energic oxidanți, cu solubilitate redusă în apă. Pentaoxizii lor se deosebesc după caracterul chimic. Astfel Sb_2O_5 — pulbere galbenă, are caracter amfoter, fiind solubilă în acizi și hidroxizi alcalini, în acest din urmă caz cu formare de hexahidroxocomplecși, conform ecuației:



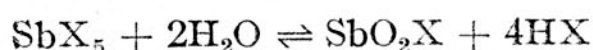
$$Sb_2O_5 + 2KOH + 5H_2O \rightleftharpoons 2K[Sb(OH)_6]$$

Deși amfoter, el posedă caracter predominant acid, în reacție cu apa formînd acid hexahidroxoantimonic:



$$Sb_2O_5 + 7H_2O \rightleftharpoons 2H[Sb(OH)_6]$$

În opoziție cu acesta, Bi_2O_5 pulbere roșie-închisă, greu solubilă în apă, cu caracter acid, formează hidrați $Bi_2O_5 \cdot nH_2O$, unde $n = \mathbf{1, 2, 3}$. Cei mai importanți compuși ai bismutului (V) sînt bismutații alcalini, $M^{I}BiO_3$, colorați de la galben la violet, oxidanți extrem de energici. Dacă stibiul (V) poate forma pentahalogenuri, SbX_5; X = F, Cl, I, primele două fiind lichide uleioase, toate hidrolizabile în contact cu apa:



$$SbX_5 + 2H_2O \rightleftharpoons SbO_2X + 4HX$$

la bismut (V), singura halogenură cunoscută este BiF_5 — cristale rombice aciculare, albe, hidrolizabile în contact cu apa.

Pentahalogenurile acestor elemente generează complecși de tipul: $M^{I}_2[SbF_7]$; $M^{I}[SbX_6]$, unde X = F, Cl, Br; $H[SbX_6]$, X = Cl, Br; $K_3[BiF_8]$; $K[BiOF_4]$.

Dintre derivații alchilici și arilici se menționează: $Sb(CH_3)_5$ — lichid incolor, $Sb(C_6H_5)_5$, $Bi(C_6H_5)_3Cl_2$, $Bi(C_6H_5)_3Br_2$ etc.

11. Metalele tranziționale din blocul d

În trecut, s-a atribuit denumirea de *tranziționale* elementelor din grupele III*B*—VIII*B*, I*B* și II*B*, amplasate în sistemul periodic (forma lungă a lui Werner) între grupele II*A* și III*A*, deoarece se credea că ele au un caracter de tranziție între elementele din blocul *s* și cele din blocul *p*. În prezent, s-a păstrat această denumire, care este justificată numai de locul pe care îl ocupă în sistemul periodic, unde formează trei *serii* a cîte 10 elemente și o a patra serie incompletă (tabelul 11.1). Structural, grupa VIII*B* se deosebește de celelalte grupe în care sînt cuprinse metalele tranziționale, prin faptul că este formată din trei *triade* și anume: triada fierului (Fe, Co, Ni), triada paladiului (Ru, Rh, Pd) și triada platinei (Os, Ir, Pt), ultimele două triade constituind împreună *familia platinei*. La rîndul ei, aceasta se divide în trei *diade* și anume Ru—Os; Rh—Ir și Pd—Pt, care reflectă asemănarea proprietăților pe verticală.

Denumirea metalelor tranziționale *d* provine din terminologiile latină, greacă, arabă sau germană și poate fi clasificată în:

— *Denumiri care reflectă unele proprietăți ale metalelor sau combinațiilor lor:* lantan (grec *lanthanos* = ascuns) — în legătură cu greutatea iden-

Tabelul 11.1

Configurația electronică exterioară și stările de oxidare ale metalelor trenziționale *d*.

3d	Sc $3d^1 4s^2$ (III)	Ti $3d^2 4s^2$ (II-IV)	V $3d^3 4s^2$ (0-V)	Cr $3d^5 4s^1$ (0-VI)	Mn $3d^5 4s^2$ (0-VII)	Fe $3d^6 4s^2$ (0-VI)	Co $3d^7 4s^2$ (0-IV)	Ni $3d^8 4s^2$ (0-IV)	Cu $3d^{10} 4s^1$ (I-III)	Zn $3d^{10} 4s^2$ (II)
4d	Y $4d^1 5s^2$ (III)	Zr $4d^2 5s^2$ (II-IV)	Nb $4d^4 5s^1$ (0-V)	Mo $4d^5 5s^1$ (0-VI)	Tc $4d^5 5s^2$ (0-VII)	Ru $4d^7 5s^1$ (0-VIII)	Rh $4d^8 5s^1$ (0-IV)	Pd $4d^{10} 5s^0$ (0-IV)	Ag $4d^{10} 5s^1$ (I-II)	Cd $4d^{10} 5s^2$ (II)
5d	La $5d^1 6s^2$ (III)	Hf $5d^2 6s^2$ (II-IV)	Ta $5d^3 6s^2$ (0-V)	W $5d^4 6s^2$ (0-VI)	Re $5d^5 6s^2$ (0-VII)	Os $5d^6 6s^2$ (0-VIII)	Ir $5d^7 6s^2$ (0-VI)	Pt $5d^9 6s^1$ (0-VI)	Au $5d^{10} 6s^1$ (I-III)	Hg $5d^{10} 6s^2$ (I-II)
6d	Ac $6d^1 7s^2$ (III)	Rf $6d^2 7s^2$ (II-IV)	Ha $6d^3 7s^2$ (II-V)	Unh $6d^4 7s^2$ (II-VI)	Uns $6d^5 7s^2$	Uno $6d^6 7s^2$	Unn $6d^7 7s^2$			

tificării lui; zirconiu (arab *zargun* = culoare de aur) — referire la cristalele de zircon ($ZrSiO_4$); crom (grec *chroma* = culoare) — datorită combinațiilor multicolore; rodiu (grec *rhodon* = roz) — culoarea sărurilor sale; iridiu (grec *iridis* = curcubeu) — referire la sărurile sale multicolore; molibden (grec *molibdos* = plumb) — din cauza asemănării cu galena; osmiu (grec *osme* = mirositor) — datorită vaporilor de OsO_4 cu miros de ridichi alterate; argint (latin *argentum* provenit de la grecescul *argyros* = a străluci); platina (spaniol *platina* diminutiv *plata* = argint); zinc (german *zinn* = cositor) — de la asemănarea cu staniul; cadmiu (grec *kadmia* = pămînt); fier (latin *ferrum*) și aur (latin *aurum*).

— *Denumiri legate de localitățile sau țările în care s-au descoperit sau studiat:* scandiu derivă de la Peninsula Scandinavia; ytriu — de la localitatea Ytterby din Suedia; hafniu — de la numele vechi al Copenhagăi (descoperit într-un laborator de aici); reniu (lat. *Rhenus* = Rin) — legat de descoperirea sa în Germania; ruteniu — descoprit de un chimist rus; cupru — de la insula Cipru, unde în antichitate se afla o mare industrie de cupru.

— *Denumiri derivate din mitologia greacă sau a țărilor nordice, în special Suedia:* titan (lat. *Titanus*) — de la numele mitologic dat fiului lui Uranus; vanadiu de la *Vanadis* — zeitate a mitologiei nordice; niobiu — de la *Niobe* fiica lui Tantal, din cauza asemănării niobiului cu tantalul; tantal (grec *Tantalos*) — în cinstea eroului grec Tantal regele Lidiei.

— *Denumiri derivate de la numele unor planete:* paladiu provine de la planeta *Pallas*, iar mercurul de la planeta *Mercur*.

— *Denumiri referitoare la greutățile de obținere:* wolfram (germ. *Wolf* = lup și *Rahm* = spumă, denumire dată de metalurgiștii germani *lupi spuma*); cobalt (germ. *Kobold* = spirit rău); nichel (germ. *Kupfernickel* = cuprul dracului); tehnețiu (grec. *tehnetos* = artificial); mangan — de la faptul că s-a preparat prin reducere cu mangal, deși la început s-a numit *manganesium*, apoi s-a prescurtat mangan.

Abundența elementelor tranziționale *d* în scoarța terestră este, în general, mică, împreună cu elementele tranziționale *f*, fiind răspîndite numai în proporție de 0,52%, cu excepția fierului (5,1%) și a titanului (0,6%). Titanul, zirconiul, vanadiul, niobiul, molibdenul și wolframul se numără printre metalele rare greu fuzibile, iar hafniul și reniul printre metalele rare disperse, care nici nu au minerale proprii, însoțind elementele vecine în grupă. Metalele platinice, parțial aurul și argintul și în măsură mai mică mercurul și cuprul se găsesc în natură în stare nativă, pe cînd majoritatea metalelor tranziționale *d* sînt răspîndite sub formă de minereuri de sulfuri, sulfosăruri, oxizi, oxosăruri, carbonați bazici și altele.

Structură electronică. Elementele tranziționale *d* au electronul distinctiv situat într-un orbital $(n-1)d$, astfel că structura electronică ideală a învelișurilor exterioare este de tipul $(n-1)\,d^{1-10}\cdot ns^2$, la unele metale (Nb, Cr, Mo, Ru, Rh, Pd, Pt) înregistrîndu-se abateri în succesiunea ocupării cu electroni a orbitalilor *d*. Conform concepțiilor moderne, sub denumirea de tranziționale *d*, nu pot fi acceptați decît acei atomi sau ioni ai lor în stări de oxidare uzuale, ai căror orbitali *d* sînt parțial ocupați

cu electroni. Sub acest aspect, numai elementele din grupele IV*B*—VIII*B*, cele din grupa III*B* în stare elementară, paladiul în diferite stări de oxidare precum și unii ioni ai metalelor din grupa I*B*: Cu^{2+} ($3d^9$), Ag^{2+} ($4d^9$), și Au^{3+} ($5d^8$) satisfac aceste cerințe.

Metalele din grupa II*B*, avînd orbitalii *d* complet ocupați cu zece electroni, nu pot fi considerate tranziționale, atît în stare elementară cît și în stări de oxidare caracteristice (II) respectiv (I) la mercur.

Formal, metalele din grupa II*B*, ca de altfel și cele din grupa I*B*, pot fi tratate ca metale de tip *s*. Spre deosebire de metalele alcaline și alcalino-pămîntoase din perioadele 4—6, la care orbitalul *ns* urmează imediat după un înveliș de gaz rar, ns^2p^6, metalele din grupele I*B* și II*B* urmează imediat după un înveliș $(n-1)d^{10}$ complet ocupat cu electroni. În schimb, poziția lor în sistemul periodic (în seriile de cîte 10 elemente), proprietățile și asemănările în comportările chimice cu metalele tranziționale *d* pledează în favoarea studierii lor împreună cu acestea.

11.1. Proprietăți fizice

Metale tipice cu proprietăți specifice, elementele tranziționale *d* constituie o clasă aparte, deosebită de a metalelor de tip *s* sau *p*. Ele prezintă toate proprietățile generale ale metalelor, bine conturate, însă cu diferențe în comportarea lor generală, datorită, în primul rînd, creșterii specifice a sarcinii efective de-a lungul seriilor. Au cele mai mici volume și raze atomice (tabelul 11.2). Totodată se observă că între razele atomice, la fel și între volumele atomice ale metalelor 4*d* și 5*d* există o diferență foarte

Tabelul 11.2

Proprietățile structurale și răspîndirea metalelor tranziționale *d*.

Seria 3d	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Masa atomică	44,956	47,90	50,941	51,996	54,938	55,847	58,933	58,71	63,54	65,38
Volumul atomic, cm^3/atom.g	14,5	10,64	8,3	7,3	7,4	7,1	6,7	6,6	7,1	9,2
Raza atomică, nm	0,165	0,147	0,135	0,129	0,128	0,126	0,125	0,125	0,127	0,137
Raza ionică, M^{n+}, nm*	0,083	0,064	0,040	0,052	0,046	0,082	0,082	0,078	0,100	0,083
Răspîndire, %	$6\cdot10^{-4}$	0,60	$2\cdot10^{-2}$	$3\cdot10^{-2}$	0,09	5,1	$3,7\cdot10^{3}$	$1,5\cdot10^{2}$	7.10^{-2}	$1,2\cdot10^{-2}$
Seria 4d	**Y**	**Zr**	**Nb**	**Mo**	**Tc**	**Ru**	**Rh**	**Pd**	**Ag**	**Cd**
Masa atomică	88,905	91,22	92,906	95,94	98,90	101,07	102,905	106,4	107,868	112,41
Volumul atomic, cm^3/atom.g	20,4	14,0	10,8	9,4	8,6	8,3	8,3	8,9	10,3	13,0
Raza atomică, nm	0,177	0,160	0,147	0,110	0,136	0,134	0,134	0,137	0,144	0,152
Raza ionică, M^{n+}, nm*	0,106	0,087	0,069	0,062	0,056	0,065	0,068	0,065	0,113	0,103
Răspîndire, %	7.10^{3}	$2,6\cdot10^{-2}$	$3,2\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-4}$		$0,4\cdot10^{-6}$	$0,1\cdot10^{-6}$	$0,5\cdot10^{-6}$	$2\cdot10^{-5}$	$3\cdot10^{-5}$
Seria 5d	**La**	**Hf**	**Ta**	**W**	**Re**	**Os**	**Ir**	**Pt**	**Au**	**Hg**
Masa atomică	139,96	178,49	180,947	183,85	186,2	190,2	192,22	195,09	196,9665	200,59
Volumul atomic, cm^3/atom.g	22,4	13,7	10,9	9,5	8,8	8,43	8,54	9,10	10,2	14,0
Raza atomică, nm	0,185	0,159	0,147	0,141	0,138	0,135	0,136	0,139	0,144	0,155
Raza ionică, M^{n+}, nm*	0,122	0,084	0,068	0,068	0,077	0,067	0,066	0,065	0,137	0,112
Răspîndire, %	$6\cdot10^{-3}$	$4,2\cdot10^{-4}$	$2,4\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-7}$	$0,4\cdot10^{-6}$	$0,2\cdot10^{-6}$	$0,5\cdot10^{-6}$	5.10^{-7}	4.10^{-5}

M^{n+}* se referă la starea de oxidare ce corespunde cu numărul grupei

mică în comparaţie cu cea dintre metalele **3*d*** şi **4*d***, ca o consecinţă a contracţiei lantanoidelor. Ca urmare, o serie de proprietăţi cum sînt energiile de reţea, potenţialele de ionizare, energiile de solvatare etc. sînt foarte asemănătoare în cazul metalelor **4*d*** şi **5*d***. În particular, razele atomice şi razele ionilor la zirconiu şi hafniu fiind aproape identice, explică comportarea chimică foarte asemănătoare a celor două elemente, nemaiîntîlnite la nici o altă pereche de metale tranziţionale.

În general polimorfe, metalele de tip ***d*** cristalizează în reţele metalice compacte de tip: cubică-compactă, cubică-centrată intern sau hexagonal-compactă (v. tabelul 3.1).

În stare compactă (bloc, placă, fire) sînt metale alb-argintii, scandiul, ytriul şi lantanul numai în tăietură proaspătă, sau cenuşii ca oţelul (Cr, Mn, Fe, Co, Ni), singurele metale colorate fiind cuprul — roşu-arămiu şi aurul — galben-auriu, opace şi cu luciu metalic conservabil în timp (Au, Ag, Ni, Cr), uneori strălucitor (Hf, Nb, Ta). Sub formă de pulberi, prezintă culoare neagră sau cenuşie-închis, cu excepţia cuprului şi aurului care îşi păstrează culoarea.

Unele proprietăţi cum sînt: cele mecanice (duritatea şi capacitatea de prelucrare sub presiune), densitatea, fuzibilitatea, conductibilitatea termică şi electrică depind în mod esenţial de valenţa metalică, crescînd odată cu ea. În stare pură, majoritatea au proprietăţi mecanice superioare. Dintre metalele de tip *d*, cele mai dure (în scara Mohs) sînt: reniul (7,4), osmiul (7,0), zirconiul (6,7), iridiul (6,5), ruteniul (6,5), vanadiul, niobiul, tantalul şi rodiul avînd aceeaşi duritate (6,0). Cea mai mică duritate se înregistrează la cadmiu (2,0), urmat de cupru, zinc, aur (2,5), argint (2,7), titan (4,0) şi platină (4,5) (tabelul 11.3).

În ce priveşte capacitatea de prelucrare sub presiune (plasticitate, maleabilitate, ductilitate şi tenacitate), în stare pură cele mai multe

Tabelul 11.3

Principalele proprietăţi fizice ale metalelor trenziţionale *d*.

Seria 3d	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Duritate (scara Mohs)	Mică	4,0	6,0	5,0	5,6	4,5	5,5	5,0	2,5	2,5
Densitate, g/cm3 la 20°C	3,1	4,50	6,3	7,1	7,4	7,9	8,7	8,9	8,96	7,1
Temperatură de topire, °C	1397	1725	1715	1920	1249	1535	1480	1455	1083	419
Temperatură de fierbere, °C	2400	3260	3450	2300	2030	2735	3100	2840	2595	907
Potenţial redox standard, M^{n+}/M, V	2,08	-1,63	—	-0,74	-0,79	-0,44	-0,277	-0,25	-0,337	-0,76
Seria 4d	**Y**	**Zr**	**Nb**	**Mo**	**Tc**	**Ru**	**Rh**	**Pd**	**Ag**	**Cd**
Duritate (scara Mohs)	Mică	6,7	6,0	5,5	—	6,5	6,0	4,8	2,7	2,0
Densitate g/cm3 la 20°C	4,34	6,53	8,4	10,4	11,5	12,2	12,4	12,0	10,0	8,6
Temperatură de topire, °C	1497	1860	2420	2620	2127	2500	1966	1552	960,8	321
Temperatură de fierbere, °C	2500	4750	4930	3700	2300	4900	4500	3980	2210	768
Potenţial redox standard, M^{n+}/M, V	-2,37	-1,56	-1,1	-0,2	0,60	0,45	0,6	0,987	0,79	-0,43
Seria 5d	**La**	**Hf**	**Ta**	**W**	**Re**	**Os**	**Ir**	**Pt**	**Au**	**Hg**
Duritate (scara Mohs)	Mică	—	6,0	4,5	7,4	7,0	6,5	4,5	2,5	1,5(-182°C)
Densitate, g/cm3 la 20°C	6,2	13,07	16,6	19,3	20,5	22,6	22,5	21,5	19,3	13,6
Temperatură de topire, °C	887	2230	3010	3410	3150	3000	2454	2454	1063	-38,84
Temperatură de fierbere, °C	1800	5280	5425	5930	5500	5500	5300	4530	2970	357
Potenţial redox standard, M^{n+}/M, V	-2,52	-1,70	-0,7	+0,11	+0,34	+0,85	+1,15	+1,20	+1,68	+0,854

metale tranziţionale *d* au proprietăţi superioare. În funcţie de plasticitate ele se orînduiesc după cum urmează:

Au > Ag > Pt > Nb > Ta > Hf > Cu > Mn > Mo > Fe > Co > Ni

Ruteniul, osmiul, iridiul şi zincul tehnic, reniul la cald nu pot fi prelucrate sub presiune fiind casante. Foarte bună maleabilitate, respectiv capacitate de a fi prelucrate în foi subţiri prin laminare, au următoarele metale *d* în ordinea descrescîndă:

Au > Ag > Pt > Cu > Ni > Ta > La > Ti > Zr > Hf > Nb >

> Ta > Mo > Fe > Pd

Zincul se laminează numai între 100—150°C, iar rodiul între 800—900°C. Cele mai subţiri foiţe se obţin din: aur (0,08μ), argint (0,1μ), platină (2,5μ), cupru (2,6μ), nichel (20μ) şi tantal (40μ).

Ductilităţi remarcabile, care le permit a fi trase în fire prin trefilare, au următoarele metale *d* în ordinea descrescîndă:

Au > Ag > Pt > Cu > Ni > Ta > Mo > Zr > Nb > Co > Fe > La

Practic, dintr-un gram de aur şi argint se pot trage fire în lungime de 2 000 m, respectiv 1 800 m.

În funcţie de rezistenţa mecanică (tenacitate) care se referă la rezistenţa la rupere a unui fir de o anumită secţiune, metalele *d*, în ordinea descrescîndă, formează următoarea serie:

W > Mo > Ta > Zr > Nb > Ti > Co > Ni > Pd > Fe > Cu > Ag >

> Au

Printre metalele *d* cu remarcabile proprietăţi mecanice se distinge molibdenul, care pe lîngă faptul că este plastic, maleabil şi ductil, are rezistenţă mecanică excelentă, chiar la variaţii de temperaturi, superioare tuturor metalelor. Wolframul, deşi se prelucrează mai greu ca molibdenul, este cel mai rezistent metal cunoscut şi îşi păstrează această proprietate la temperaturi înalte. După el urmează vanadiul, foarte plastic şi rezistent, la fel tantalul şi niobiul, putînd fi trase în fire şi foi la rece, hafniul, zirconiul şi titanul, acesta din urmă prezentînd rezistenţă mecanică de la temperaturi joase (—180°C) pînă la 500°C.

După densităţi numai scandiul, ytriul şi titanul pot fi considerate metale uşoare ($d < 5$), restul fiind metale grele. Cel mai greu este osmiul (22,6), urmat de iridiu (22,5), platină (21,5), reniu (20,5), aur (19,3) ş.a.

Cele mai greu fuzibile (în °C) sînt: wolframul (3410), reniul (3150), tantalul (3010), osmiul (3000) ş.a., mercurul find singurul metal care în condiţii ambiante se află în stare lichidă (p.t. — 38,84°C).

Aproximativ în aceeaşi ordine variază şi temperaturile de fierbere (°C): wolframul (5930), reniul (5500), osmiul (5500) etc., metalele cu cele mai joase temperaturi de fierbere fiind: mercurul (357), cadmiul (768), zincul (907) etc. Prin încălzire în vid, zincul, cadmiul şi mercurul distilă, această proprietate fiind utilizată la rafinarea lor. Mercurul este volatil chiar şi la temperatura obişnuită.

Conductibilități termice remarcabile (în scara $Ag = 1$), prezintă: Ag (1,0), Cu (0,94), Au (0,75), Ti (0,79) ș.a. cele mai mici valori înregistrîndu-se la mangan (0,011) și mercur (0,02).

După mărimea conductibilităților electrice exprimate în scara $Hg = 1$, metalele tranziționale *d* se situează în ordinea: Ag (63,9), Cu (55,6), Au (38,5), Rh (20,0) ș.a., cele mai mici valori fiind întîlnite la Hg (1,0), Ti (2,1), Zr (2,3), Re (3,0), Hf (3,1) și V (4,5).

Unele metale *d* prezintă fenomenul de supraconductibilitate: zincul (0,79 K), hafniul (0,3 K), tantalul (4,2 K), niobiul avînd cea mai mare valoare dintre toate metalele (9,22). Titanul și zirconiul au rezistență electrică specifică mare, în cazul zirconiului compact, aceasta fiind asemănătoare cu a aliajelor constantan și manganiu. Hafniul, tantalul, wolframul și reniul se remarcă prin capacitate mare de emisie electronică, iar reniul, unii oxizi, unele sulfuri, telururi și azoturi ale metalelor *d* prezintă excelente proprietăți semiconductoare.

Cu excepția elementelor din grupele I*B*, II*B*, a zirconiului și hafniului, metalele de tip *d* sînt paramagnetice, în particular fierul, cobaltul și nichelul fiind feromagnetice în modificațiile α sub 800 °C și paramagnetice în celelalte modificații la temperaturi înalte. La anumite temperaturi caracteristice (punct Curie) și unele combinații de mangan (MnAs, MnBi, Mn_4N, MnSb, MnB), de crom (CrTe, $CrBr_3$, CrO_2) sau de fier (MFe_2O_4; M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) și altele, de asemenea, devin feromagnetice. La o anumită temperatură caracteristică (punctul Néel), manganul (100 K), cromul (308 K), precum și unele combinații de fier (FeF_2, $FeCl_2$, FeO, $FeCO_3$), de mangan (MnO, MnS, MnTe, MnF_2) și de crom (CrSb, Cr_2O_3) prezintă antiferomagnetism. Prezența electronilor necuplați în orbitalii *d*, pe lîngă paramagnetism, le atribuie și alte proprietăți, cum ar fi culoarea foarte variată a ionilor lor, cu excepția celor cu configurație electronică d^0 și d^{10} care sînt incolori.

Vaporii de mercur, sub acțiunea descărcărilor electrice, produc lumină bogată în radiații ultraviolete, fenomen cu aplicații în lămpile de cuarț.

Caracteristic pentru metalele tranziționale *d* este și marea lor capacitate de a forma aliaje, cu cele mai variate și subtile proprietăți fizico-chimice (v. capacitatea metalelor de a forma aliaje).

11.2. **Proprietăți chimice**

Metalele tranziționale *d* se remarcă prin tendința de a forma compuși într-o gamă largă de stări de oxidare, care diferă între ele printr-o unitate, de regulă stările de oxidare maxime corespunzînd cu numărul grupei din care fac parte (v. tabelul 11.1). De exemplu, la crom se cunosc toate stările de oxidare cuprinse între (0) și (VI), iar la mangan între (0) și (VII).

Majoritatea au potențiale redox negative (tabelul 11.4), multe dintre ele putînd funcționa ca reducători energici. Metalele nobile (elementele platinice, aurul și argintul), metalele seminobile (cuprul și mercurul) precum și wolframul, tehnețiul și reniul au valori pozitive, fiind puțin reactive. În stare pulverulentă, metalele *d* sînt piroforice și prezintă acți-

Tabelul 11.4

Valorile potențialelor de oxidare standard ale metalelor tranziționale *d*, în volți.

	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB			IIB	IB
3d	Sc 2,08	Ti Ti^{3+} 1,63	V V^{3+} V^{5+} 0,87	Cr $Cr^{2+}Cr^{6+}$ 0,74	Mn Mn^{7+} 1,05	Fe $Fe^{2+}Fe^{3+}$ 0,44	Co Co^{3+} 0,23	Ni 0,25	Cu Cu^{+} -0,34	Zn 0,76
4d	Y 2,37	Zr 1,56	Nb 1,1	Mo 0,2	Tc -0,24	Ru -0,4	Rh -0,8	Pd -0,99	Ag -0,80	Cd 0,40
5d	La 2,52	Hf 1,70	Ta 0,81	W -0,11	Re -0,25	Os -0,85	Ir -1,15	Pt -1,2	Au -1,42	Hg -0,85

vitate chimică sporită. De exemplu, pulberea de titan se oxidează repede în aer, la fel cea de fier, chiar la temperatura ambiantă. Cromul, care în stare compactă arde între 1800—2000°C, în stare de pulbere se aprinde la numai 300°C.

Metalele din grupa scandiului, în stare metalică, sînt foarte reactive, fiind întrecute numai de metalele de tip *s*, caracterul electropozitiv crescînd de la scandiu la lantan, care, spre a nu se oxida în aer, se păstrează sub benzen. De altfel, potențialele de oxidare mari (circa 2V) situează lantanul și ytriul între sodiu și aluminiu, iar scandiul după magneziu. Spre deosebire de scandiu și ytriu, metale stabile în aer, lantanul se oxidează ușor. În aer umed, toate reacționează încet, transformîndu-se în hidroxizii respectivi, iar la cald scandiul descompune apa.

Activitatea chimică a titanului, zirconiului și hafniului poate fi considerată redusă, caracterul metalic accentuîndu-se de la titan la hafniu. Compacte, sînt stabile în aer, în urma acoperirii cu pelicule protectoare și aderente de dioxizi, prelucrabile la cald fără dificultăți. Pulberile de titan și zirconiu, încălzite în aer, se aprind și ard întocmai ca magneziul.

Elementele din grupa vanadiului se caracterizează prin activitate chimică redusă, niobiul și tantalul, care, se aseamănă foarte mult între ele, deosebindu-se mult de vanadiu, excelînd printr-o mare stabilitate față de agenții chimici, comparabilă cu a metalelor nobile. Se remarcă extraordinara rezistență la coroziune a tantalului, asemănătoare cu a platinei. În aer umed sau uscat nu se oxidează la temperatura obișnuită. Pulberile de niobiu și tantal încălzite la 1200°C descompun violent apa cu degajare de hidrogen.

Cromul, molibdenul și wolframul, în condiții obișnuite, sînt stabile în aer, apă și față de numeroșii agenți chimici. La temperaturi ridicate descompun vaporii de apă cu degajare de hidrogen și formare de dioxizi. Încălzite în aer sau oxigen între 500—900°C, cromul arde transformîndu-se în Cr_2O_3, iar molibdenul și wolframul se oxidează repede la trioxizii respectivi (MoO_3, WO_3).

În grupa VII*B*, activitatea chimică scade de la magnan, cel mai activ, la reniu, chimia tehnețiului asemănîndu-se mai mult cu a reniului decît cu a manganului. La temperatura obișnuită, în stare compactă, aceste metale sînt stabile în aer, reniul pînă la 1000°C, foarte active în stare pulverulentă. În timp, își pierd luciul metalic, mai ales tehnețiul, prin acoperire cu o peliculă superficială de oxizi. În aer umed, tehnețiul

se transformă în oxizi pe cînd reniul se transformă în acid perrenic, $HReO_4$. Încălzit puternic în aer, magnanul se aprinde și arde, dînd un amestec de oxizi, pe cînd tehnețiul și reniul trec în heptaoxizii corespunzători (Tc_2O_7, Re_2O_7), reniul fiind mai rezistent față de oxigen decît molibdenul și wolframul. Manganul pur reacționează lent cu apa la rece, rapid la cald cu formare de $Mn(OH)_2$ și degajare de hidrogen, pe cînd reniul nu descompune apa la temperatura obișnuită.

Dintre elementele din triada fierului, pe cînd cobaltul și nichelul sînt stabile în aer uscat sau umed, în apă sau acizi diluați, fierul se oxidează în aer umed trecînd în oxihidroxid $FeO(OH)$, cunoscut sub numele de *rugină*. Încălzite în aer, între 600—1000°C, sau oxigen, se transformă în oxizi, iar la cald descompun vaporii de apă cu degajare de hidrogen.

Metalele platinice denumite și *metale nobile*, fiind situate după hidrogen în seria tensiunilor, au activitate chimică redusă, fiind foarte stabile față de agenții chimici. Dintre ele, numai pulberea de osmiu metalic se oxidează lent în aer la OsO_4, răspîndind miros de ridichi alterate. Ruteniul metalic încălzit la 600°C, în aer sau oxigen, se acoperă la suprafață cu o peliculă de RuO_2 (albastră-neagră), la peste 1000°C se aprinde și arde la RuO_4. În schimb pulberea de osmiu încălzită la 212—500°C, în aer sau oxigen, trece repede la OsO_4. Rodiul se oxidează în aer abia peste 1000°C trecînd în Rh_2O_3 și RhO_2 iar iridiul la 700°C trece în IrO_2. La încălzire puternică (la roșu), paladiul trece în PdO (negru), iar platina manifestă cea mai mică afinitate față de oxigen, fiind stabilă în aer în mediul ambiant. Încălzită în oxigen, la 350—450°C ea se transformă în PtO_2 sau PtO.

La elementele din grupa cuprului, potențialele redox pozitive sînt o măsură a reactivității chimice reduse, ce scade de la cupru la aur. Spre deosebire de argint și aur care rezistă la oxidare la temperaturi ridicate, fără a-și pierde luciul, cuprul la cald se transformă în CuO negru, iar peste 900°C în Cu_2O roșu. În aer umed bogat în dioxid de carbon, produsul de alterare este un carbonat bazic de culoare verde.

Potențialele de electrod standard negative ale zincului și cadmiului atestă o reactivitate diferită de a mercurului, al cărui potențial este pozitiv, cu caracter de metal seminobil. Comparativ cu metalele alcalino-pămîntoase, reactivitatea lor este mai scăzută, deși au o afinitate mai mare față de oxigen. În aer suprafața lor rămîne multă vreme strălucitoare, dar se acoperă în timp, mai ales în contact cu aerul umed, cu o peliculă aderentă, subțire, de oxizi care le protejează devenind mate. Încălzite puternic în aer, se aprind și ard, în mod caracteristic: zincul cu o flacără verde-albăstruie strălucitoare, cadmiul cu flacără galbenă-roșietică și fum brun, trecînd în oxizii respectivi (ZnO, CdO). Mercurul prin încălzire la 350°C trece în oxid roșu, care la 500°C disociază în elementele componente. Zincul și cadmiul nu descompun apa la temperatura obișnuită sau la fierbere, deoarece se acoperă la suprafață cu un strat protector de hidroxizi $M(OH)_2$. Ele descompun vaporii de apă la temperaturi apropiate de punctele de topire, cu formare de oxizi MO și degajare de hidrogen.

La cald, majoritatea metalelor tranziționale reacționează cu nemetale, formînd compuși corespunzători, între care predomină cei interstițiali (cu excepția nemetalelor din grupa VI*A*). Astfel, elementele din grupa scandiului, în vid, adsorb hidrogenul chiar la temperatura camerei, formînd

hidruri nestoechiometrice, cum este $LaH_{2,3}$. La temperaturi ridicate se combină cu borul, carbonul, siliciul, azotul, oxigenul ,sulful și halogenii, rezultînd compuși de tipul MB_6, M_3C, MC_2, MSi_2, MN, M_2O_3, M_2S_3, MX_3.

Titanul, zirconiul și hafniul, la temperaturi ridicate, reacționează direct cu hidrogenul, borul, carbonul, siliciul, azotul, oxigenul, sulful și halogenii. În reacția cu hidrogenul se formează hidruri interstițiale ($TiH_{1,7}$, $ZrH_{1,9}$) ce pot fi considerate soluții solide de hidrogen în metal sau hidruri intermediare între cele ionice și interstițiale (TiH, ZrH, ZrH_2). Borurile (TiB, ZrB, HfB, TiB_2, ZrB_2, HfB_2), carburile (TiC, ZrC, HfC), siliciurile ($TiSi_2$, $ZrSi_2$) și nitrurile (TiN, ZrN, HfN) sînt combinații interstițiale refractare (p.t. 2995—3062°C), foarte dure (8—9 scara Mohs) asemănătoare cu duritatea diamantului și anticorosive. Dioxizii, substanțe albe, dintre care numai TiO_2 cristalizează în rețele tetragonale (tip rutil), restul în rețele cubice (tip fluorină), sînt substanțe refractare (p.t. 1855—2790°C), caracterul lor amfoter scăzînd de la TiO_2 la HfO_2. În reacțiile cu halogenii se obțin în mod constant tetrahalogenuri MX_4.

Elementele din grupa vanadiului reacționează la cald cu hidrogenul, borul, carbonul, siliciul și azotul, formînd compuși interstițiali caracterizați prin durități mari, apropiate de ale diamantului (VB_2, TaC, VN, NbN, TaN), cu puncte de topire înalte (NbB_2, Ta_2B ~ 3000°C, NbC, TaC ~ ~ 3900°C și TaN ~ 3440°C) și cu proprietăți anticorosive (NbB_2, VC, NbC, TaC, VSi_2, $NbSi_2$). Cu hidrogenul formează compuși interstițiali care, de fapt, sînt soluții solide de hidrogen în metal ($VH_{0,6}$, NbH, $TaH_{0,8}$). De asemenea, prin încălzire puternică reacționează cu oxigenul, sulful și halogenii, formînd compuși de tipul M_2O_5, V_2S_3, Nb_2S_3, TaS_2, MX_5, cu excepția vanadiului care, cu halogenii, trece în VF_5, VCl_4, VBr_3 și VI_3.

Cromul și omologii săi reacționează cu unele elemente nemetalice, formînd compuși interstițiali cum sînt cei cu hidrogenul (CrH, CrH_2, CrH_3), borurile de tipul MB, MB_2 și M_2B, cu proprietăți refractare și durități mari apropiate de diamant, siliciuri de tipul MSi, M_3Si, MSi_2 și M_3Si_2, greu fuzibile și anticorosive, azoturi de tipul MN și M_2N, refractare și foarte dure. Numai wolframul nu reacționează direct cu azotul la cald. Produșii de reacție cu halogenii la cald sînt foarte diferiți: CrF_4, CrX_3, (X = Cl, Br, I), $MoCl_3$ în amestec cu $MoCl_4$ și $MoCl_5$, $MoBr_3$ și $MoBr_4$, WCl_6 și WBr_6. La fel, în cazul reacției cu sulful se obțin compuși în stări de oxidare diferite: Cr_2S_3, $MoS_2 + MoS_3$, $WS_2 + WS_3$.

Manganul și reniul se combină la cald cu borul, siliciul, fosforul, sulful, rezultînd boruri de tip MB, MB_2, M_3B, siliciuri de tipul MSi, MSi_2, M_3Si, fosfuri MP, MP_2. În reacția cu sulful, manganul trece într-un amestec de sulfuri ($MnS + MnS_2$), iar reniul în ReS_2. Spre deosebire de wolfram, reniul nu reacționează direct cu carbonul și nu formează carburi nici cu CO sau CH_4. De asemenea, nu reacționează nici cu azotul și amoniacul. Se combină direct cu halogenii, cu excepția iodului. Acțiunea halogenilor este, de asemenea, diferită: pe cînd manganul formează dihalogenuri, MnX_2, tehnețiul trece în tetrahalogenuri, TcX_4, iar reniul, în funcție de halogen, formează: ReF_6, $ReCl_6 + ReCl_5 + Re_3Cl_9$ și Re_3Br_9.

Metalele din triada fierului nu se combină direct cu azotul, dar în atmosferă de amoniac gazos, la temperaturi ridicate, se transformă în azoturi de tip M_3N, M_2N, MN, M_3N_2. La cald reacționează cu carbonul, siliciul, fosforul și sulful, rezultînd carburi (M_3C), siliciuri (MSi, MSi_2,

M_2Si), fosfuri (M_2P, MP_2), sulfuri (MS). În reacție cu halogenii, pe cînd cobaltul și nichelul se transformă în dihalogenuri (cu excepția cobaltului care cu fluorul dă CoF_3), fierul trece în trihalogenuri, FeX_3.

Metalele platinice deși au afinitate redusă pentru hidrogen, mai ales în stare pulverulentă absorb cantități importante de hidrogen chiar la temperatura camerei, sau în mediu apos, cînd se găsesc sub formă de catod în procesele de electroliză. Dintre ele, rodiul și iridiul absorb cel mai puțin hidrogenul, iar paladiul absoarbe cel mai bine, respectiv 2800 volume de hidrogen la un volum de paladiu, la temperatura camerei. Afinitatea față de oxigen scade în perioadă, iar cea față de sulf crește. La temperaturi ridicate se combină cu halogenii, mai ales cu fluorul și clorul, majoritatea metalelor platinice formînd halogenuri în stările de oxidare (II—IV), ruteniul și osmiul fiind singurele elemente din familie la care se cunosc pentahalogenuri (RuF_5, OsF_5). În cazul ruteniului, osmiului, iridiului și platinei s-au sintetizat hexafluoruri de tipul MF_6, osmiul fiind singurul metal căruia îi corespunde o octahalogenură, OsF_8.

Metalele din grupa cuprului, la cald, reacționează cu halogenii, formînd halogenuri corespunzătoare stărilor de oxidare cele mai stabile: CuX_2 (cu excepția iodurii), AgX, AuF_3 și Au_2X_6 (X = Cl, Br, I). Nu se combină direct cu hidrogenul, carbonul și azotul, dar reacționează cu sulful, seleniul și telurul, argintul remarcîndu-se prin afinitatea mare pentru sulf *(reacția heparului)*.

Zincul, cadmiul și mercurul se combină direct cu sulful, seleniul și telurul, dar nu se combină direct cu hidrogenul, borul, carbonul, siliciul și azotul. De asemenea, se combină cu halogenii, rezultînd compuși de tipul MX_2, cu excepția mercurului care formează mai întîi halogenuri de tipul Hg_2X_2 și apoi HgX_2.

Spre deosebire de aluminiu, metalele din grupa scandiului nu se dizolvă în hidroxizi alcalini, dar sînt ușor solubile în acizi minerali diluați la rece, cu degajare de hidrogen și formare de săruri incolore: MCl_3, $M(NO_3)_3$, $M_2(SO_4)_3$ etc.

Metalele din grupa titanului sînt foarte rezistente la coroziune, mai ales față de apă și acizi minerali, chiar concentrați. De fapt, titanul în HNO_3 concentrat devine pasiv. Zirconiul se remarcă prin rezistența la coroziune, ocupînd locul al II-lea după tantal. De asemenea, titanul rezistă la coroziunea apei de mare pînă la 100°C, în general rezistența la coroziune fiind o proprietate caracteristică lui și are importanță tehnologică. Dintre acizi, reacționează numai cu cei care pot da naștere la combinații complexe cum este acidul fluorhidric (chiar diluat). Apa regală dizolvă aceste metale, produșii de reacție fiind constituiți din tetracloruri. Pulberile de titaniu și zirconiu topite cu hidroxizi alcalini formează *titanați* $M^I_4TiO_4$, respectiv *zirconați* $M^I_4ZrO_4$, iar pulberea de hafniu în amestec cu KHF_2 topit trece în $K_2[HfF_6]$.

Niobiul și tantalul nu sînt atacate de nici un acid mineral diluat sau concentrat și nici de apa regală, cu excepția acidului fluorhidric, care le dizolvă la rece. În cazul niobiului se utilizează HF în amestec cu HNO_3. Vanadiul, element în general rezistent la acizi și baze, se dizolvă ușor la rece în $HClO_4$ și HNO_3, precum și în HF și apă regală. Totodată metalele din grupa V*B* reacționează cu topiturile de hidroxizi sau carbonați

alcalini, transformîndu-se în *vanadați* $M_3^IVO_4$, *niobați* $M_3^INbO_4$ sau *tantalați* $M_3^ITaO_4$ cu degajare de hidrogen.

Cromul cu potențial de oxidare 0,74 V se dizolvă în acizi minerali cu degajare de hidrogen și devine pasiv în HNO_3 concentrat, apă regală, clor, brom și prin oxidare anodică. Molibdenul și wolframul se dizolvă la cald în HNO_3 concentrat, apă regală, amestec de $HF + HNO_3$ și topituri alcaline oxidante. Spre deosebire de wolfram, molibdenul se mai dizolvă în HCl și H_2SO_4 concentrați și devine pasiv în $HNO_3 \sim 10n$ sau prin oxidare anodică. Totodată, molibdenul manifestă rezistență față de o serie de metale topite pînă la 800°C (Li, Na, K, Mg, Ca, Zn, Pb, Bi, Sn, Hg) și Ge ~ 300°C.

Manganul avînd potențialul redox −1,18, mai mare decît al zincului (−0,76), se dizolvă ușor în acizi minerali diluați, formînd săruri de mangan (II) cu degajare de hidrogen. Tehnețiul este atacat numai de HNO_3, apă regală și amestec de $H_2SO_4 + HNO_3$ concentrați și, spre deosebire de reniu, nu se dizolvă în apă oxigenată. Reniul se dizolvă în acizi oxidanți: HNO_3 diluat și concentrat, H_2SO_4 concentrat la cald, $HClO_4$ concentrat, apă de clor, apă de brom și H_2O_2, trecînd în $HReO_4$. Pe cînd manganul nu reacționează cu soluțiile concentrate de hidroxizi alcalini, reniul reacționează lent în prezența aerului. Manganul se transformă în K_2MnO_4 prin topire cu KOH, iar prin topire cu $KClO_3$ trece în $KMnO_4$.

Situate înaintea hidrogenului în seria tensiunilor, fierul și cobaltul se dizolvă în acizi minerali, cu degajare de hidrogen la temperatura obișnuită, pe cînd nichelul la cald. În acid azotic concentrat fierul, cobaltul și nichelul se pasivizează ușor în acid azotic concentrat, fierul chiar și în H_2SO_4 și H_2CrO_4 concentrați. Pulberile de cobalt și nichelul reacționează cu topiturile hidroxizilor alcalini la temperaturi în jur de 600°C, fierul fiind atacat și de soluțiile concentrate ale acestora, spre deosebire de cobalt care nu este atacat de soluțiile de NaOH, KOH, dar este atacat de soluțiile de NH_4OH.

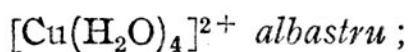
Dintre metalele platinice, ruteniul, osmiul și iridiul sînt cele mai rezistente, nefiind atacate de nici un acid sau de apă regală, iar paladiul este singurul din familie care se dizolvă în HNO_3 sau H_2SO_4.

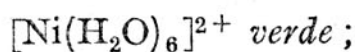
Nici unul din elementele grupei I*B* nu se dizolvă în acizi diluați: cuprul și argintul se dizolvă în acizi oxidanți concentrați (HNO_3, H_2SO_4), iar aurul numai în apă regală sau în apă de clor, trecînd în $H[AuCl_4]$. În anumite condiții, cuprul și argintul se pot dizolva puțin, chiar în acid clorhidric concentrat, cu degajare de hidrogen, în urma formării ionilor complecși $[CuCl_2]^-$ și $[AgCl_2]^-$. Un mare interes îl prezintă reacția de dizolvare a celor trei metale în soluții de cianuri alcaline, cu formare de complecși $Na[M(CN)_2]$, unde M = Cu, Ag, Au.

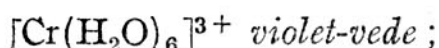
Zincul și cadmiul se dizolvă lent în acizi minerali diluați, cu degajare de hidrogen, cadmiul dizolvîndu-se foarte ușor în acid azotic, iar mercurul în HCl gazos, H_2SO_4 concentrat și HNO_3 diluat sau concentrat, cu formare de săruri de Hg(II). Spre deosebire de cadmiu, zincul se dizolvă în hidroxizi alcalini cu degajare de hidrogen.

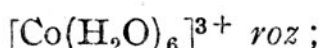
Culoarea compușilor lor depinde și de natura moleculelor și a ionilor înconjurători, respectiv a solventului. De exemplu, sarea de $CoCl_2$ anhidră, de culoare albastră-deschis, hidratată, devine roșie, iar $CuCl_2$ anhidră, de culoare brun-închisă, în soluție apoasă devine albastră. Schimba-

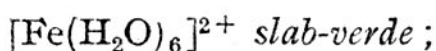
rea de culoare se datorește hidratării ionilor metalici, cînd rezultă aquacationi colorați. De exemplu:

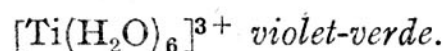

$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ *albastru*;


$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ *verde*;


$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ *violet-vede*;


$[Co(H_2O)_6]^{3+}$ *roz*;


$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ *slab-verde*;


$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ *violet-verde.*

Ionii cu capacitate mare de complexare în soluții apoase stabilesc echilibre între mai multe specii de aquacationi, fenomen denumit *izomerie de hidratare.*

Elementele tranziționale *d* au o remarcabilă capacitate de a forma combinații complexe mono- sau polinucleare, omogene sau mixte, cu liganzi anorganici sau organici, printre care un loc de frunte îl ocupă complecșii de crom(III), cobalt(III) și platină (IV). În afară de complecșii clasici de tip Werner—Miolati, ele generează chelați metalici, metalcarbonili, complecși metalorganici, izo- și heteropolianioni, aducți, criptați etc. În numeroase cazuri, combinațiile complexe stabilizează stări de oxidare puțin obișnuite ale metalelor *d*. De exemplu, compusul $[Fe(diars)_2X_2]X_2$, unde X = Cl, Br, stabilizează fierul (IV), $Cs_2[CoF_6]$ stabilizează cobaltul(IV), iar $K_2[NiF_6]$, nichelul (IV). La unele elemente tranziționale *d*, capacitatea de a forma complecși este atît de mare, încît halogenurile simple sau se obțin cu greutate, cum este cazul celor de aur(III) și platină (IV), sau nu se obțin decît halogenocomplecși, cum este cazul paladiului(IV), care, deși nu formează tetrahalogenuri, generează halogenocomplecși de tipul $M^I_2[PdX_6]$; X = Cl, Br; ori în cazul manganului(V), care în loc de pentahalogenuri formează $M^I[MnF_6]$.

Manganul prezintă fenomenul de triboluminescență, atribuit unui proces de oxidare (*triboluminescență* = emisie slabă de lumină pe care o prezintă anumite substanțe cristaline (zahărul), atunci cînd sînt zgîriate sau sfărîmate).

11.3. Proprietăți fiziologice

Dintre metalele tranziționale, fierul, cobaltul, nichelul, cuprul, zincul, cromul, molibdenul, manganul și vanadiul fac parte din grupa oligoelementelor, respectiv a microelementelor care sînt esențiale în sistemele biologice. Practica a consfințit faptul că, în organismele vii, multe maladii și tulburări metabolice se datoresc tocmai unei lipse sau exces al unor compuși ai oligoelementelor.

Fierul joacă un rol important în organismul animal și uman, fiind indispensabil vieții, mai ales în calitate de constituent al hemoglobinei, fiind implicat în transportul oxigenului în țesuturi și în mecanismele oxidative celulare.

Cobaltul, de asemenea, are rol în creșterea organismului uman și animal, avînd o acțiune apreciabilă asupra hematopoezei. El este toxic numai în cantități mari.

Nichelul, destul de răspîndit în sol, plante, în țesuturile și lichidele oranismelor animale, în general, nu este toxic, deși este implicat în cancerul pulmonar produs de fumul de tutun.

Cuprul este un component a numeroase enzime, fiind element esențial al plantelor și animalelor, cu rol important în hematopoeză, sinteza porfirinei și în numeroase procese metabolice. Combinațiile sale sînt foarte toxice (2—**3** g putînd provoca moartea). Totuși el se utilizează în terapeutică, avînd rol important în cataliza oxidărilor intercelulare. Se utilizează ca microelement în agricultură și la protejarea plantelor, fiind anticriptogamic.

Zincul este un element necesar plantelor, animalelor și organismului uman, care poate absorbi 200 mg Zn pe zi, perioade lungi, fără efecte toxice aparente. Intoxicația poate surveni prin ingerarea sărurilor sale sau inhalarea pulberii. În agricultură se utilizează în îngrășămintele cu microelemente.

Cromul este un oligoelement care prezintă interes fiziologic pentru plante, animale și om, fiind larg răspîndit în țesuturi. Deși organismul uman are nevoie de o anumită cantitate de crom alimentar, sărurile sale în stările de oxidare(III) și (VI) sînt toxice. Cromații și dicromații provoacă o toxicitate superioară, care conduce la cancer pulmonar, efecte alergice ale pielii (dermatoze, ulceroze), laringite, tulburări gastrice etc.

Molibdenul este component al enzimelor flavoproteice și catalizează numeroase reacții ale celulelor vii. Are rol important în fixarea biologică a azotului și prezintă antagonism cu cuprul. Compușii lui au rol important în procesul de nutriție al plantelor. Consumul ridicat de compuși de molibden duce la o întîrziere în creștere și o pierdere corporală la animale, în general, intoxicațiile cu molibden fiind dependete de raportul lui cu cuprul și de prezența sulfaților.

Manganul este un microelement valoros în nutriția plantelor și animalelor. Deși nu se cunosc intoxicații alimentare cu mangan, el este puțin toxic pentru păsări și mamifere. Intoxicațiile cronice din industria extractivă a manganului și din industria bateriilor electrice, care dau așa-zisa „locura manganica”, provoacă manifestări similare cu schizofrenia.

Vanadiul este un oligoelement esențial pentru specii de alge verzi, unele plante superioare și organisme animale inferioare, pentru nutriția acestora. Este relativ toxic, la doze peste 4,5 mg V pe zi, cînd produce scăderea creșterii.

Dintre celelalte metale tranziționale neesențiale:

Compușii de *wolfram* dau o mică toxicitate, iar cei de *reniu* nu sînt toxici pentru om și animale, ci numai pentru plante.

Dintre *elementele platinice:* compusul *cis*-diammindicloroplatin (II), *cis*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$, se dovedește un preparat citostatic anorganic deosebit de eficient în tratamentul cancerului ovarian și testicular.

Argintul și compușii săi au proprietăți antiseptice, distrugînd microbii și inactivînd virusul *sida.* Absorbția prin piele provoacă „argiria”.

Aurul și combinațiile sale nu sînt toxice pentru organism, folosindu-se în vederea combaterii unor boli.

Cadmiul, mercurul și compușii lor sînt foarte toxici pentru organismul uman și animal. În special vaporii de mercur sînt foarte toxici. Intoxicațiile cu mercur provoacă inflamarea și ulcerarea gingiilor, mucoaselor bucale, căderea dinților etc.

11.4. Întrebuințări

Dintre toate metalele tranziționale, cea mai largă întrebuințare, greu de estimat, o are *fierul* sub formă de aliaje, oțeluri, fonte etc., fiind metalul de bază al tehnicii moderne.

Metalele tranziționale din grupele IV*B*—VII*B*, datorită excelentelor proprietăți mecanice și fizico-chimice, prezintă importanță considerabilă din punct de vedere industrial, intrînd în componența celor mai valoroase aliaje ale tehnicii moderne.

Astfel, *titanul* și *zirconiul*, cu puncte de topire și de fierbere ridicate, se folosesc la elaborarea aliajelor înalt refractare, cu aplicații în industria aeronautică, metalurgică, chimică, electronică, nucleară etc. Oțelurile de tip ferotitan sau ferozirconiu, cu rezistență mecanică mare la uzură, se utilizează la confecționarea sculelor de tăiere rapidă, capetelor de burghie, filierelor, precum și la construcția turboreactoarelor, rachetelor și sateliților.

Un mare interes îl prezintă carburile și oxizii lor, în calitate de materiale refractare și anticorosive, precum și nitrurile și borurile, utilizate ca aliaje supradure sau materiale anticorosive în industria chimică.

Zirconiul se utilizează ca electrozi în lămpile fluorescente și cu vapori de mercur, iar sub formă de pulbere în rachetele luminoase și proiectile trasoare. Avînd secțiune eficace de captură neutronică mică, zirconiul este superior magneziului, aluminiului și beriliului, în tehnica nucleară.

Hafniul datorită conductibilității, a punctului de topire înalt și a proprietății de a emite electroni, este un bun component al filamentelor în lămpile electrice, tuburile electronice, redresori și catozi în tuburile de radiații X. Oțelurile cu 0,5% Hf au excelente proprietăți inoxidabile și rezistență mecanică mare, putînd fi utilizate la blindaje, la fabricarea de turboreactoare și rachete.

În tehnica nucleară se folosesc în barele de reglare a neutronilor din reactoare, deoarece hafniul prezintă secțiune eficace de captură neutronică mare.

Vanadiul, niobul și *tantalul* se numără printre cele mai valoroase metale ale tehnicii moderne, intrînd în componența celor mai importante aliaje utilizate în industria aeronaturică și spațială (avioane, rachete, sateliți), în industria metalurgică și constructoare de mașini (motoare, locomotive, tractoare, scule de tăiere rapidă), în industria chimică (aparate rezistente la acizi, catalizatori, coloranți, sticle speciale, materiale electroceramice), în industria electronică (aliaje magnetice) etc.

Tantalul, fiind foarte ductil, se trage în fire folosite în becuri electrice și tuburi electronice. Totodată, tantalul înlocuiește platina la confecționarea ustensilelor de laborator, în electrotehnică și în industria electronică.

Cromul, milidobenul și *wolfromul* se utilizează în metalurgie, la obținerea de oțeluri speciale: ferocrom, feromolibden sau ferowolfram, cărora le conferă proprietăți deosebite cum sînt: duritate, tenacitate, rezistență la coroziune, fapt pentru care aliajele lor au o largă aplicabilitate la confecționarea sculelor pentru tăiere rapidă, burghie, freze, iar oțelurile cu molibden la blindaje, guri de foc etc.

În stare pulverulentă au proprietăți catalitice, iar sub formă de fire, molibdenul și wolframul se utilizează la confecționarea lămpilor cu incandescență. Compușii de crom au aplicații în tăbăcărie, ca mordanți în vopsitorie, pigmenți minerali, vopsele, cerneluri, iar disulfura de molibden ca lubrifiant.

Manganul se întrebuințează pe scară largă în siderurgie, ca feromangan în procesele de aliere, dezoxidare și desulfurare sau sub formă de aliaje rezistente. Combinațiile sale se folosesc în industria chimică, farmaceutică, a pigmenților și la confecționarea bateriilor electrice.

Reniul se folosește în tehnică la fabricarea filamentelor pentru becurile cu incandescență, tinzînd să înlocuiască wolframul. Intră în compoziția unor aliaje dure și antiacide utilizate la contacte și întrerupătoare, aliat cu platina și rodiul la termoelemente. Compuși săi sînt folosiți la confecționarea de oglinzi cu putere mare de reflexie, drept catalizatori și altele.

Dintre *elementele platinice*, platina are largi aplicații la confecționarea unor ustensile de laborator (creuzete, capsule), a unor rezistențe în electrotehnică, bobinaje și bijuterii. Paladiul și platina sînt excelenți catalizatori, iar termocuplurile de Pt—PtRh și Ir—IrRh sînt foarte apreciate. Compușii de rodiu intră în compoziția unor oglinzi speciale care reflectă puternic lumina.

Cuprul și aliajele sale au mari întrebuințări în tehnică și industrie. Cuprul electrolitic se folosește în cantități mari în electrotehnică (cabluri, bobinaje, transformatoare, motoare electrice), la fabricarea schimbătoarelor de căldură (cazane, radiatoare, serpentine), la placarea metalelor. Dintre aliajele sale se remarcă *alamele* (Cu—Zn) folosite la fabricarea de piese, robinete, mînere și *bronzurile* (Cu—Sn) din care se confecționează piese, pompe și altele. Compușii de cupru sînt materii prime valoroase din care se prepară vopsele, sticle, iar în agricultură au rol de microelement și fungicide.

Argintul, avînd cea mai bună conductibilitate, se utilizează în bobinaje, la construirea instalațiilor de accelerat particule în fizica nucleară, aparatelor și vaselor de laborator, în electrotehnică și electronică, la prepararea de paste conductive (compozite), aliaje și ca rezervă valutară a fondului monetar, iar compușii săi sînt utilizați în industria fotografică (pelicule fotosensibile) și la fabricarea oglinzilor.

Aurul, principala rezervă valutară a fondului monetar, se utilizează sub formă de aliaje în electrotehnică, radiotehnică, aparate speciale, la prepararea de paste (compozite) pentru electronică și microelectronică, pentru decor, în cataliză, sticle și ceramici speciale.

Zincul se utilizează în tehnică sub forma de table și de sîrme, la fabricarea elementelor galvanice, la depunerea metalelor nobile din soluție prin metoda cementării, la protejarea fierului (zincare), la fabricarea unor aliaje

cum sînt alamele (Cu—Zn), iar sub formă de compuşi, cum este oxidul de zinc, ca pigment alb ori drept catalizator.

Cadmiul este componentul de bază al acumulatoarelor alcaline, al unor aliaje cu puncte de topire joase, amalgame, celule fotoelectrice sensibile. Avînd secţiune eficace de captură neutronică mare, se utilizează la reglarea neutronilor în reactorii nucleari.

Mercurul, pe lîngă utilizările în instalaţiile electrochimice de laborator (polarografia) şi în termometre, se foloseşte pe scară largă în industria chimică, la fabricarea hidroxidului de sodiu în electrolizoare cu catod de mercur, iar în industria extractivă la separarea aurului şi argintului prin amalgamare. Amalgamele de sodiu se folosesc ca agenţi reducători în chimie, iar cele cu zinc şi alte metale pentru plombe în stomatologie. De asemenea, joacă rolul de agent termic în reactoarele nucleare. Sărurile sale se utilizează în farmacie, iar fulminatul de mercur la detonarea explozivilor.

11.5. Combinaţiile metalelor din grupa scandiului

Caracterizate printr-o structură electronică de tipul $(n-1)d^1ns^2$, metalele din grupa scandiului formează specii ionice M^{3+}, cu configuraţie electronică exterioară de tip gaz rar, fapt care explică starea de oxidare (III) constantă în combinaţiile lor. Deoarece ionii M^{3+} ai acestor elemente se aseamănă cu ionii M^{2+} ai metalelor din grupa II*A*, combinaţiile lor se apropie mai mult de ale elementelor alcalino-pămîntoase decît de ale celor din grupa aluminiului.

Scandiul, ytriul şi lantanul formează un număr mare de combinaţii, care, în afara cazurilor cînd anionul este colorat, sînt incolore, şi cu pronunţat caracter ionic. Dintre acestea, halogenurile (cu excepţia fluorurilor), azotaţii şi sulfaţii sînt solubile în apă şi separă cristalohidraţi cu un număr variabil de molecule de apă.

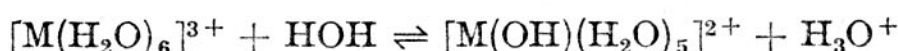
Cu hidrogenul, ytriul formează di- şi trihidruri (YH_2 şi YH_3), iar lantanul, numai trihidrura, LaH_3.

Oxizii corespunzători: Sc_2O_3, Y_2O_3 şi La_2O_3, denumiţi şi *pămînturi rare*, sînt substanţe refractare, alb-incolore, greu solubile în apă, cu formare de hidroxizi solubili în acizi minerali. Structural, Sc_2O_3 şi Y_2O_3 au structură cubică (tip Tl_2O_3) cu metalul hexacoordinat, pe cînd La_2O_3 este dimorf, putînd cristaliza, fie în reţea de tip A—Ln_2O_3 cu metalul heptacoordinat, fie în reţea de tip C—Ln_2O_3 cu metalul hexacoordinat, stabilă la temperaturi înalte.

Hidroxizii de tip $M(OH)_3$ — produse alb-gelatinoase, cînd sînt proaspăt preparate, au caracter care creşte de la amfoter în cazul $Sc(OH)_3$, la bazic puternic în cazul $La(OH)_3$, capabil să pună în libertate amoniacul din sărurile de amoniu, iar în aer să se carbonateze prin absorbţia dioxidului de carbon. Prin încălzire la temperaturi în jur de 250°C, hidroxizii de scandiu şi lantan se transformă în oxihidroxizi: ScO(OH) respectiv LaO(OH).

Spre deosebire de trihalogenurile de aluminiu, crom şi fier, puternic hidrolizabile, cele de scandiu, yitriu şi lantan nu hidrolizează decît într-o

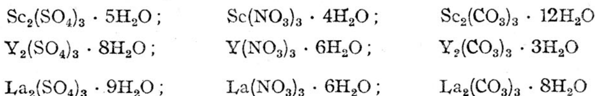
măsură foarte redusă, cînd mai întîi rezultă hidroxopentaaquacomplecși, conform reacției:



$$[M(H_2O)_6]^{3+} + HOH \rightleftharpoons [M(OH)(H_2O)_5]^{2+} + H_3O^+$$

Ulterior, acești ioni complecși suferă o polimerizare cu formarea unor specii polinucleare prin intermediul punților hidroxil, a căror compoziție depinde de temperatură, *p*H-ul soluției, concentrație și natura anionului. Trihalogenurile acestor elemente formează halogenocomplecși, dintre care fluoroderivații de tipul: $M^I[M^{III}F_4]$, $M^I_2[M^{III}F_5]$ și $M^I_3[M^{III}F_6]$ sînt cei mai stabili.

Majoritatea combinațiilor solubile, din soluțiile apoase, separă cristalohidrați cu un număr variabil de molecule de apă:

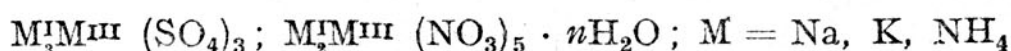


$Sc_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$; $Sc(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$; $Sc_2(CO_3)_3 \cdot 12H_2O$

$Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$; $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; $Y_2(CO_3)_3 \cdot 3H_2O$

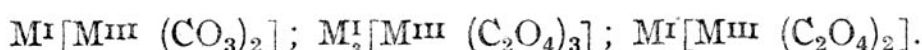
$La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$; $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; $La_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$

Sulfații și azotații, în prezența sărurilor alcaline, formează săruri duble de tipul:



$$M^I_3M^{III}(SO_4)_3;\ M^I_2M^{III}(NO_3)_5 \cdot nH_2O;\ M = Na,\ K,\ NH_4$$

Carbonații și oxalații au proprietatea de a se solubiliza în carbonați respectiv oxalați alcalini, sub forma unor complecși de tipul:



$$M^I[M^{III}(CO_3)_2];\ M^I_3[M^{III}(C_2O_4)_3];\ M^I[M^{III}(C_2O_4)_2].$$

Fluorurile, carbonații, fosfații, oxalații și alți compuși sînt greu solubili în apă.

Scandiul, ytriul și lantanul formează chelați cu acetilacetona (fig. 11.1). Totodată se mai cunosc și alți chelați cum ar fi oxinatul de scandiu, glicolatul de ytriu, cupferonatul de lantan și alții.

Printre derivații organometalici se remarcă cei cu ciclopentadienilul (fig. 11.2).

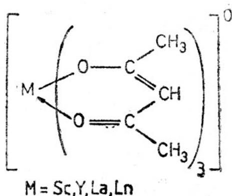


Fig. 11.1. Structura acetilacetonaților de scandiu, ytriu și lantan.

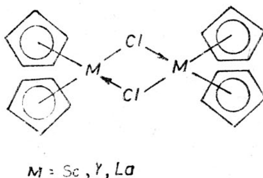


Fig. 11.2. Derivați ciclopentadienilici ai elementelor din grupa scandiului.

11.6. Combinațiile titanului, zirconiului și hafniului

Avînd structura electronică a învelișului exterior de tipul $(n-1)d^2ns^2$, ele pot funcționa în stările de oxidare (II, III și IV).

Starea de oxidare (IV) se remarcă prin stabilitate și corespunde configurației electronice d^0. În general, combinațiile tetravalente manifestă un grad de covalență avansat, care se evidențiază mai ales în cazul $TiCl_4$, lichid asemănător cu $SiCl_4$. Energiile mari necesare pentru ionizarea celui de-al patrulea electron, sarcinile electrice mari ale ionilor în raport cu razele ionice mici fac ca în soluții apoase aceste elemente să nu poată exista sub formă de ioni simpli M^{4+} hidratați, datorită formării unor produși de hidroliză de tip oxo- hidroxo- sau aquați ai dioxizilor $MO_2 \cdot nH_2O$. Aquații se separă, mai ales în prezența hidroxizilor alcalini, și experimental s-a dovedit că ei nu pot fi considerați ca hidroxizi $M(OH)_4$ sau oxoacizi de tipul H_4MO_4, așa cum erau tratați în literatura mai veche. Compușii de zirconiu și hafniu (IV) au tendință de hidroliză mai redusă decît cei de titan (IV). Cercetările moderne au dovedit că în aceste reacții nu se formează ioni *zirconil* ZrO^{2+} respectiv *hafnil* HfO^{2+}, corespunzător unor săruri bazice de tip MOX_2, ci ioni polimerizați de tipul $[M_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$, al căror grad de polimerizare în soluții apoase acide crește cu tăria acidului și cu vechimea soluțiilor. Acești ioni corespund unor tetrameri ciclici cu aranjament antiprismatic de tipul $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ respectiv $[Hf_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$, așa cum se arată în figura 11.3.

De aceea, așa-zisele oxihalogenuri de tipul $MOX_2 \cdot 8H_2O$, unde $M = Zr$, Hf, iar $X = Cl$, Br, trebuiesc considerate ca tetrameri de tipul:

$$[M(OH)_2(H_2O)_4]_4X_8 \cdot 12H_2O \sim [M_4(OH)_8(H_2O)_{16}]X_8 \cdot 12H_2O.$$

Dioxizii lor, TiO_2, ZrO_2 și HfO_2, substanțe stabile, de culoare albă, greu fuzibile (p.t. 1855–2790°C), greu solubile în apă sau acizi diluați, solubile în acid sulfuric concentrat la cald sau hidroxizi alcalini topiți, au caracter amfoter, a căror latură bazică crește de la TiO_2 la HfO_2. Prin topire cu hidroxizi bazici formează orto- sau meta- săruri:

	Titanați	Zirconați	Hafniați
Orto	$M^I_4TiO_4$	$M^I_4ZrO_4$	—
	$M^{II}_2TiO_4$	$M^{II}_2ZrO_4$	—
Meta-	$M^I_2TiO_3$	$M^I_2ZrO_3$	—
	$M^{II}TiO_3$	$M^{II}ZrO_3$	$SrHfO_3$

unde: $M^I = Na$, K, NH_4; $M^{II} = Mg$, Zn, Mn, Co, Ni etc.

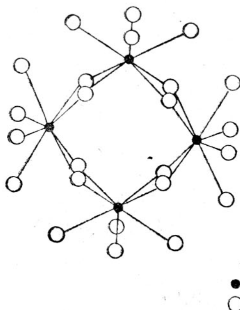


Fig. 11.3. Structura tetramerilor ciclici de $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ cu aranjament antiprismatic.

Aquații dioxizilor $MO_2 \cdot xH_2O$ se obțin sub forma unor precipitate alb-gelatinoase, la tratarea soluțiilor de compuși solubili ai acestor ele-

mente, cu hidroxizi sau carbonați alcalini. Nu formează hidroxizi respectiv oxoacizi, cum se credea mai înainte, mai ales în cazul titanului, cînd $TiO_2 \cdot 2H_2O$ era considerat H_4TiO_4 (acid ortotitanic), iar $TiO_2 \cdot H_2O \sim$ $\sim H_2TiO_3$ (acid metatitanic).

Tetrahalogenuri. Titanul, zirconiul și hafniul formează tetrahalogenuri cu toți halogenii, substanțe cristaline (excepția $TiCl_4$ — lichid incolor, miros înțepător), alb-incolore (excepția iodurilor galbene), foarte higroscopice, care fumegă în aer umed (excepția ZrF_4 și HfF_4), care se descompun în apă hidrolitic, rezultînd $TiO_2 \cdot xH_2O$ în cazul titanului și ioni polimerizați de tipul $[M_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ în cazul zirconiului și hafniului. Fluorurile reacționează cu fluorurile alcaline, formînd hexafluorocomplecși $M_2^I[TiF_6]$, $M_2^I[ZrF_6]$, $M_2^I[HfF_6]$, heptafluorocomplecși $M_3^I[ZrF_7]$, $M_3^I[HfF_7]$, iar în cazul zirconiului și octafluorocomplecși M_2^{II} $[ZrF_8]$.

Azotați. Spre deosebire de titan care formează un azotat neutru $Ti(NO_3)_4$ — cristale galbene-deschise, capabil să reacționeze energic cu substanțele organice (se aprind sau explodează), zirconiul formează cristalohidrați, $Zr(NO_3)_4 \cdot xH_2O$; $x = 6$; 5 ; 2, cel mai important fiind pentahidratul — cristale incolore, foarte higroscopice și solubile în apă. Prin deshidratare, aceștea trec în azotat anhidru incolor $Zr(NO_3)_4$. La hafniu este cunoscut $Hf(NO_3)_4 \cdot N_2O_5$. La zirconiu și hafniu au fost descriși și azotați bazici de tipul $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ respectiv $HfO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, care erau considerați drept compuși de zirconil (hafnil). În prezent se știe că nu există ioni ZrO^{2+} și HfO^{2+}. La zirconiu s-au preparat azotatocomplecși de forma $M_2^I[Zr(NO_3)_6]$.

Sulfați. Pe lîngă sulfații neutri anhidri de tipul $M(SO_4)_2$, titanul, zirconiul și hafniul formează și cristalohidrați $Ti(SO_4)_2 \cdot xH_2O$, unde $x = 3$, 4, 9 ; $Zr(SO_4)_2 \cdot xH_2O$, unde $x = 4$, 5, 7, respectiv $Hf(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ — cristale galbene sau incolore, solubile în apă. Totodată, la titan a fost sintetizat un compus bazic $TiOSO_4 \cdot H_2O$, în care se credea că este prezent ionul titanil — TiO^{2+}. Cercetări recente au arătat că acest ion nu există și că în realitate sînt prezente catene polimere de $(TiO)_n^{2n+}$, care se leagă prin grupe SO_4 (fig. 11.4). De asemenea, zirconiul separă sulfații acizi $Zr(SO_4)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ și $Zr(SO_4)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot H_2O$ care ar putea fi considerați ca fiind de tipul $H_2[Zr(SO_4)_3] \cdot nH_2O$, și compusul $Zr(SO_4)_2 \cdot$ $\cdot 2H_2SO_4 \sim H_4[Zr(SO_4)_4]$ precum și sulfați bazici de tipul $H_2[Zr_4(OH)_{10}(SO_4)_4]$ și $H_4[Zr_4(OH)_8(SO_4)_6]$. Corespunzător acestor complecși s-au sintetizat sărurile de sodiu, potasiu și amoniu.

Complecși. În afară de fluorocomplecși cu NC = 6, 7, 8, de azotato- și sulfatocomplecși, aceste elemente mai formează complecși cu acetilacetona de tipul: $[M(acac)_2X_2]$ (fig. 11.5), unde M = Ti, Zr, Hf, cristale incolore sau pulberi albe, cei de hafniu avînd o stabilitate mai mică decît cei de zirconiu.

În stările de oxidare inferioare (II) și (III), metalele din grupa titanului formează un număr restrîns de combinații, în special oxizi, hidroxizi și halogenuri de culoare neagră, cu excepția compușilor de titan(III), în

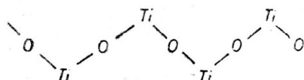


Fig. 11.4. Structura catenelor de $(TiO)_n^{2n+}$ prezente în $TiSO_4 \cdot H_2O$.

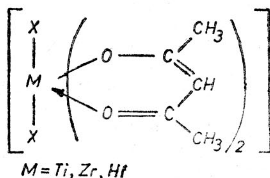
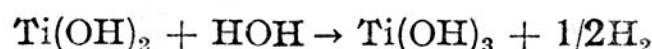
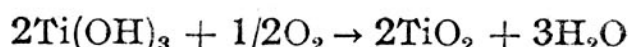


Fig. 11.5. Structura chelaților de titan, zirconiu și hafniu cu acetilacetona.

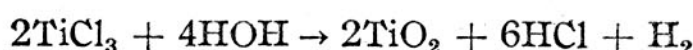
general de culoare violet. În aer și în apă se oxidează ușor, trecînd în compuși, în stări de oxidare superioare. De exemplu:



$$Ti(OH)_2 + HOH \rightarrow Ti(OH)_3 + 1/2H_2$$



$$2Ti(OH)_3 + 1/2O_2 \rightarrow 2TiO_2 + 3H_2O$$



$$2TiCl_3 + 4HOH \rightarrow 2TiO_2 + 6HCl + H_2$$

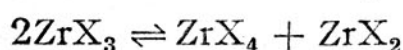
Din această cauză se păstrează în absența aerului, în atmosferă de azot sau hidrogen. Dintre ele, diclorura de titan și dibromura de hafniu se aprind spontan în aer. Prin încălzire, disproporționează conform reacțiilor:



$$2MX_2 \rightleftharpoons MX_4 + M; \qquad M = Ti,\ Zr,\ Hf$$

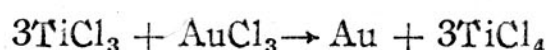


$$2MX_3 \rightleftharpoons MX_2 + MX_4; \qquad M = Ti,\ Hf$$



$$2ZrX_3 \rightleftharpoons ZrX_4 + ZrX_2$$

Di- și trihalogenurile lor, cu excepția trihalogenurilor de titan, nu pot exista în soluții apoase, pe care le descompun cu degajare de hidrogen. Trihalogenurile de titan separă hexahidrați $TiX_3 \cdot 6H_2O$, unde X = Cl, Br, I, de culoare violet-roșie, care de fapt sînt aquacomplecși $[Ti(H_2O)_6]X_3$. Triclorura $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$ prezintă izomeri de hidratare colorați de la violet la verde. Din cauza hidratării ionului de Ti^{3+} soluțiile sărurilor solubile sînt de culoare violetă. Combinațiile acestor metale, în special halogenurile, au caracter reducător, compușii de titan(III) fiind mai puternic reducători decît cei de staniu (II), fapt pentru care se utilizează în volumetrie (titanometrie):



$$3TiCl_3 + AuCl_3 \rightarrow Au + 3TiCl_4$$

Printre combinațiile lor se reamrcă oxizii de titan (TiO, Ti_2O_3), substanțe refractare (p.t. 1750; 2127°C), hidroxizii de tip $M(OH)_2$ și $M(OH)_3$ (excepție hafniul) care au caracter bazic, ușor oxidabili în aer, insolubili în hidroxizi alcalini și halogenurile de tip MX_2 respectiv MX_3 cu toți halogenii, cu excepția hafniului la care se cunosc numai HfI_3 și $HfCl_3$, substanțe solide instabile în apă. Titanul (III) formează un sulfat anhidru $Ti_2(SO_4)_3$ și un octahidrat $Ti_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, precum și titanoalauni cu rubidiul și cesiul: $M^I Ti(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ — cristale octaedrice de culoare roșie-violet.

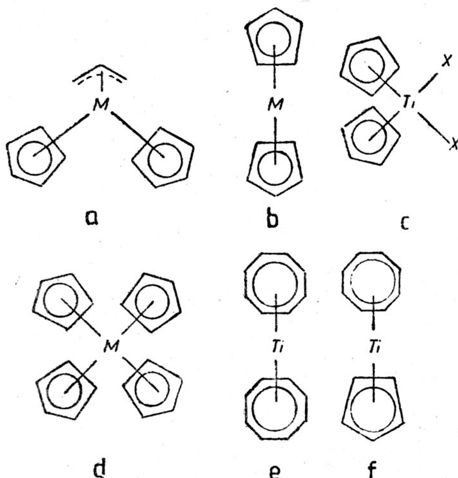


Fig. 11.6. Structura unor complecşi ai metalelor din grupa titanului cu liganzi organici:
a — $[(\pi\text{-}C_3H_5)M(\pi\text{-}C_5H_5)_2]$; M = Ti, Zr, Hf; *b* — $[(\pi\text{-}C_5H_5)_2M]$; M = Ti, Zr; *c* — $[(\pi\text{-}C_5H_5)_2MX_2]$; M = Ti, Zr, Hf; *d* — $[(\pi\text{-}C_5H_5)_4M]$; M = Ti, Zr, Hf; *e* — $[(\pi\text{-}C_8H_8)_2Ti]$; *f* — $[(\pi\text{-}C_8H_8)Ti(\pi\text{-}C_5H_5)]$.

În stările de oxidare inferioare formează complecşi metaloorganici, mai ales π-ciclopentadienilici de tip: $[(\pi\text{-}C_3H_5)M(\pi\text{-}C_5H_5)_2]$; $[(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ti]$; $[(\pi\text{-}C_5H_5)_2MX_2]$, unde M = Ti, Zr, Hf, $[(\pi\text{-}C_5H_5)_4M]$; M = Ti, Zr, Hf; $[(\pi\text{-}C_5H_5)_2Zr]_2$; bis(ciclooctatetraenă)titanul: $[Ti(\pi\text{-}C_8H_8)_2]$; $[(\pi\text{-}C_5H_5)Ti\ (\pi\text{-}C_8H_8)]$ etc. (fig. 11.6).

11.7. Combinaţiile vanadiului, niobiului şi tantalului

Metalele din grupa vanadiului, cu structura învelişului electronic exterior al atomilor de tip $(n-1)d^3ns^2$ în cazul vanadiului şi tantalului şi $(n-1)d^4ns^1$ pentru niobiu, prezintă stări de oxidare cuprinse între (II—V), în unele cazuri chiar (I) sau (0).

Pe cînd la vanadiu, starea de oxidare cea mai importantă şi cea mai stabilă este (IV), la niobiu şi tantal, care se aseamănă mult între ele, starea de oxidare caracteristică este (V), compuşii corespunzători asemănîndu-se cu cei ai nemetalelor tipice, halogenurile şi oxihalogenurile fiind

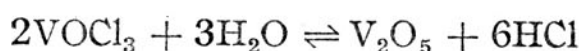
volatile și ușor hidrolizabile. Aceste combinații au tendință accentuată de complexare, iar în cazul vanadiului și de condensare, generînd izopoli- și heteropolicombinații.

Starea de oxidare (V). Combinațiile de vanadiu (V), denumite *vanadice*, sînt colorate în galben sau portocaliu (excepție VF_5 — albă și V_2S_5 — neagră). Spre deosebire de niobiu și tantal, la care se cunosc toate halogenurile NbX_5, TaX_5, la vanadiu există numai VF_5:

VF_5 Incoloră			
NbF_5 Incoloră	$NbCl_5$ Galbenă	$NbBr_5$ Roșie-purpurie	NbI_5 Galbenă
TaF_5 Incoloră	$TaCl_5$ Galbenă	$TaBr_5$ Galbenă	TaI_5 Brună

Pentahalogenurile au legături predominant covalente, sînt ușor volatile, solubile în solvenți organici și puternic hidrolizabile cu apa, formînd oxihalogenuri de tip MOX_3, MO_2X și altele hidrolizabile, de la care derivă oxofluorosăruri complexe de tip: $M^I[MOF_4]$, $M^I_2[MOF_5]$, $M^I_3[MOF_6]$.

Oxiclorura de vanadiu este descompusă chiar de urme de apă:

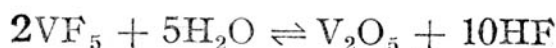


$$2VOCl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons V_2O_5 + 6HCl$$

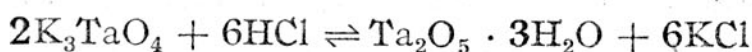
Important este faptul că existența ionului VO_2^+ a fost atestată prin metode fizico-chimice moderne. Hidroliza poate avansa pînă la formarea de oxizi hidratați $M_2O_5 \cdot nH_2O$.

Pentahalogenurile reacționează cu fluorurile alcaline, formînd fluorocomplecși cu număr de coordinare 6, 7 sau 8: $M^I[MF_6]$, $M^I_2[MF_7]$ (excepție vanadiu) și $M^I_3[TaF_8]$.

Pentaoxizii dimetalici Nb_2O_5, Ta_2O_5 — pulberi amfotere de culoare albă, greu solubile în apă și acizi concentrați, se deosebesc de V_2O_5 — pulbere portocalie, toxică, puțin solubilă în apă cu reacție acidă, deși pe ansamblu este amfoteră. Pentaoxizii dimetalici hidratați $M_2O_5 \cdot nH_2O$, care erau considerați în trecut ca oxoacizi, de exemplu $Nb_2O_5 \cdot 2H_2O$ se numea acidul niobic, iar $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$ acid tantalic, se obțin fie prin hidroliza puternică a pentahalogenurilor, fie prin tratarea ortosărurilor cu acizi minerali:

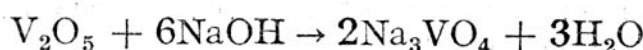


$$2VF_5 + 5H_2O \rightleftharpoons V_2O_5 + 10HF$$



$$2K_3TaO_4 + 6HCl \rightleftharpoons Ta_2O_5 \cdot 3H_2O + 6KCl$$

Prin dizolvarea V_2O_5 în hidroxizii alcalini, acesta se transformă în ortovanadați:



$$V_2O_5 + 6NaOH \rightarrow 2Na_3VO_4 + 3H_2O$$

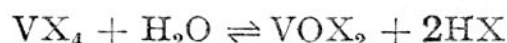
În soluții concentrate, anionul *ortovanadic* VO_4^{3-} trece în anion *divanadic* $V_2O_7^{4-}$, denumit și *pirovanadiu*, care la fierbere se transformă în anion *metavanadic* VO_3^-, capabil să polimerizeze sub formă de ion *polimetavanadic* $(VO_3^-)_n$.

Topind pentaoxizii acestor elemente cu hidroxizi sau carbonați alcalini, ori cu oxizi metalici, se obțin, în funcție de condiții, orto-, meta- (în special polimeta-), sau piro-vanadați, niobați sau tantalați:

	Vanadați	*Niobați*	*Tantalați*
Orto-	$M^I_3VO_4$	$M^I_3NbO_4$	$M^I_3TaO_4$
Polimeta-	$(M^IVO_3)_3$	$(M^INbO_3)_n \cdot xH_2O$	$(M^ITaO_3)_3$
Piro-	$M^I_4V_2O_7$	$M^I_4Nb_2O_7$	$M^{II}_2\ Ta_2O_7$

Caracteristic acestor metale în starea de oxidare (V) este faptul că nu formează săruri simple cu oxoacizii, cum ar fi azotații, sulfații etc. Totuși au fost izolate unele substanțe cu compoziția VO_2NO_3, $VO(NO_3)_3$, $NbO(NO_3)_3$, $TaO(NO_3)_3$, $Nb_2O_3(SO_4)_2$, $(TaO_2)_2S_3O_{10}$ a căror constituție nu este bine lămurită. Vanadiul (V) formează o sulfură, V_2S_5 — pulbere neagră, solubilă în sulfuri alcaline și polisulfuri de amoniu, sub formă de *tiosăruri* de tip $M^I_3VS_4$.

Starea de oxidare (IV) este cea mai stabilă în cazul vanadiului. Combinațiile sale conțin cationul V^{4+}, dar mai ales oxocationul *vanadil* VO^{2+}, care a fost pus în evidență prin metode fizico-chimice moderne. Stabile în aer, ele sînt colorate în verde sau brun în stare solidă și devin albastre în soluții apoase, cînd hidrolizează conform reacției:



$$VX_4 + H_2O \rightleftharpoons VOX_2 + 2HX$$

Au caracter reducător, o bazicitate mai mică decît a celor din stările de oxidare (II și III) și o tendință mai accentuată de a forma săruri duble și complexe.

Niobiul și tantalul(IV) formează un număr redus de combinații, colorate în negru-brun respectiv brun-verde-cenușiu, avînd o stabilitate redusă. Dioxizii VO_2 — albastru închis, NbO_2 — negru-albastru și TaO_2 — brun, sînt substanțe greu fuzibile, greu solubile în apă, acizi și baze cu excepția VO_2, solubil în acizi și baze. Vanadiului îi corespunde și un oxihidroxid $VO(OH)_2$ — roz, greu solubil în apă, ușor solubil în acizi, care cu hidroxizii alcalini formează vanadați ușor solubili în apă.

Tetrahalogenurile VX_4, NbX_4 și TaX_4 — substanțe higroscopice, hidrolizează cu apa trecînd în oxihalogenuri de tipul MOX_2 sau oxid hidratat $M_2O_5 \cdot nH_2O$. În soluțiile apoase ale oxihalogenurilor de vanadiu VOX_2, au fost identificați ioni de tipul $[VO(H_2O)_5]^{2+}$.

Nu se cunosc săruri simple ale oxoacizilor (azotați, sulfați), în schimb la vanadiu (IV) s-au preparat azotatul și sulfatul de vanadil: $VO(NO_3)_2$, $VOSO_4$. Vanadiul(IV) formează numeroase combinații complexe cum sînt: $M^I_2[VF_6]$, $K_2[V(CN)_6]$, $[VCl_4(py)_2]$, $[VO(SCN)_2(py)_3]$, $[VO(bpy)_2](ClO_4)_2$, $[VO(phen)_2](ClO_4)_2$, $[VO(bpy)_2](PF_6)_2$, $[VO(acac)_2]$ etc.

Starea de oxidare(III). Spre deosebire de niobiu și tantal, vanadiul (III) formează numeroase combinații de culoare predominant neagră, verde sau roșie-brună în stare solidă și colorează soluțiile apoase în verde, grație

cationului hidratat $[V(H_2O)_6]^{3+}$. Toate sărurile solubile hidrolizează puternic cu apa, formînd săruri de vanadil, în care este prezent ionul *vanadil* VO^+:



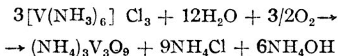
$$VX_3 + HOH \rightleftharpoons VOX + 2HX$$

iar în mediu acid sau bazic descompune apa cu degajare de hidrogen:



$$VX_3 + 2H_2O \xrightleftharpoons{\text{La rece}} VO_2 + 3HX + 1/2H_2$$

În prezența aerului se oxidează, fapt pentru care se păstrează în lipsa lui:



$$3[V(NH_3)_6]Cl_3 + 12H_2O + 3/2O_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow (NH_4)_3V_3O_9 + 9NH_4Cl + 6NH_4OH$$

Sărurile de vanadiu(III) au caracter reducător accentuat, putînd reduce combinațiile metalelor nobile.

Oxidul, V_2O_3 — pulbere neagră greu fuzibilă (p.t. 1967°C), slab bazică, greu solubilă în apă, se oxidează în aer la VO_2, iar la cald la V_2O_5. Topit cu oxizi metalici (MO) formează oxizi dubli de tip $M^{II}V_2O_4$. Se cunosc hidroxidul $V(OH)_3$, precipitat verde, slab bazic, și toate trihalogenurile VX_3, cu tendință de a forma aquacomplecși de tipul $[V(H_2O)_6]X_3$, cu excepția $[VF_3(H_2O)_3]$. În afară de VF_3, greu solubilă în apă, celelalte trihalogenuri sînt delicvescente sau higroscopice și hidrolizabile cu apa, cînd se transformă în oxihalogenuri de tipul VOX, unde X = Cl, Br, greu solubile în apă. În particular, $VCl_3 \cdot 6H_2O \sim [V(H_2O)_6]Cl_3$ — verde, prezintă izomeri de hidratare.

La cald (120—130°C) disproporționează:



$$2VCl_3 \rightleftharpoons VCl_4 + VCl_2$$

Formează un sulfat anhidru $V_2(SO_4)_3$ — pulbere galbenă, solubilă în apă, care separă hidrați cu 3, 4, 9, 10, 11 molecule de apă, iar la cald trec în $VOSO_4$. De asemenea, formează alauni $M^IV(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, unde M^I = = K, Rb, Cs, Tl, NH_4. Vanadiul (III) are capacitate de a forma combinații complexe, unele asemănătoare cu cele de fier(III), dar mai puțin stabile, cum sînt: $K_3[V(CN)_6]$ analog cu $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_3[V(SCN)_6]$, $M^I_3[V(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, $[V(en)_3]Cl_3$, și chelați cu acetilacetona $[V(acac)_3]$, $[VO(acac)_2]$.

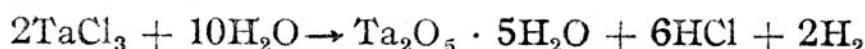
Niobiul(III) formează un număr redus de combinații, de culoare neagră și cu stabilitate mai mică decît cele de vanadiu(III). Printre combinațiile sale se remarcă oxidul, Nb_2O_3 — pulbere neagră-brună, refractară (p.t. 1775°C), greu solubilă în acizi, apă regală sau hidroxizi, cu caracter bazic, care încălzit în aer trece în Nb_2O_5 și trihalogenurile NbX_3— pulberi albastru-negre. Dintre ele NbF_3 este foarte stabilă în aer, clorura reacționează cu apa și se oxidează cu acid azotic la Nb_2O_5, iar bromura disproporționează la cald:



$$5NbBr_3 \rightleftharpoons 3NbBr_5 + 2Nb$$

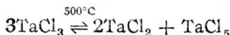
Nu formează săruri simple cu oxoacizii, dar se cunoaște un sulfat dublu de niobiu și amoniu $Nb_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 6H_2O$ — cristale brun-roșietice.

Tantalul(III) formează un număr mult mai restrîns de combinații, de culoare verde, cum sînt: $Ta_2O_3 \cdot nH_2O$ — amfoter, foarte oxidabil, ce nu poate fi izolat, deoarece descompune apa cu degajare de hidrogen, iar dintre halogenuri se cunosc $TaCl_3$ și $TaBr_3$ care se oxidează rapid în aer și în apă fierbinte, trecînd în Ta_2O_5, cu degajare de hidrogen:



$$2TaCl_3 + 10H_2O \rightarrow Ta_2O_5 \cdot 5H_2O + 6HCl + 2H_2$$

La cald (500°C) disproporționează conform reacției:



$$3TaCl_3 \xrightleftharpoons{500°C} 2TaCl_2 + TaCl_5$$

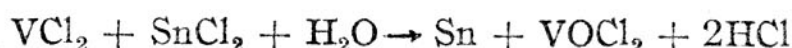
Trihalogenurile au caracter reducător accentuat.

În starea de oxidare(II), metalele din grupa vanadiului formează un număr redus de combinații. Combinațiile de vanadiu(II) sînt colorate în negru, brun, galben, verde, violet în stare solidă și colorează soluțiile apoase în violet, datorită prezenței ionului hidratat de $[V(H_2O)_6]^{2+}$. Instabile în contact cu aerul și apa, cînd se oxidează ușor, prezintă caracter reducător accentuat. Compușii de vanadiu(II), în unele privințe (stabilitate, sistem cristalin, caracter reducător), se aseamănă cu cei de fier(II). Dintre combinații se menționează oxidul, VO — cristale negre-cenușii, greu solubile în apă și acizi, hidroxidul $V(OH)_2$ — brun, bază foarte slabă, ușor oxidabilă în aer și dihalogenurile VX_2 cu toți halogenii. Cu excepția VF_2 sînt solubile în apă, pe care o descompun cu degajare de hidrogen și schimbare de culoare, de la violet la verde:



$$VCl_2 + HOH \rightarrow VOCl + HCl + 1/2H_2$$

Ele se remarcă prin caracter reducător:



$$VCl_2 + SnCl_2 + H_2O \rightarrow Sn + VOCl_2 + 2HCl$$

Formează un sulfat heptahidratat, $VSO_4 \cdot 7H_2O$, analog celor din seria magneziană și $K_4[V(CN)_6] \cdot 3H_2O$ — brun-galben, oxidabil în aer, analog celui de fier(II).

Niobiul și tantalul în starea de oxidare (II) formează puține combinații, majoritatea colorate în negru, respectiv verde, cu stabilitate redusă. Caracteristic lor este faptul că, în afară de oxizi (NbO și TaO), nu prezintă dihalogenuri simple, ci clusteri (v. clusteri), substanțe izomorfe nestoechiometrice. Printre aceștia se află clusterii de tip $M_6X_{14} \cdot 8(7)H_2O$, unde $M = Nb$, Ta, iar $X = Cl$, Br, I (la Ta), care au ca unitate structurală ionul $[M_6X_{12}]^{2+}$, pus în evidență prin radiații X. În cazul niobiului, fluorura și iodura sînt de tipul $Nb_6F_{15} \sim [Nb_6F_{12}]F_3$, respectiv $Nb_6I_{11} \sim \sim [Nb_6I_8]I_3$. La fel, la tantal au mai fost obținuți compuși de tipul $Ta_6X_{15} \cdot 7H_2O$, care conțin ioni $[Ta_6X_{12}]^{3+}$, unde $X = Cl$, Br, I și de tipul Ta_6X_{16}, unde $X = Cl$, Br, avînd ca unitate structurală $[Ta_6X_{12}]^{4+}$. Se mai cunosc clusteri Ta_6Br_{17} și o poliiodură $[Ta_6I_{12}]I_{18}$. Clusterii de niobiu și tantal cristalizează în rețele stratificate. Compușii de niobiu sînt substanțe cristaline rombice de culoare neagră strălucitoare, stabile în aer la temperatura obișnuită, greu solubile în apă (excepție clorura). Clusterii

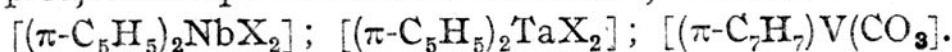
de tantal, cristale trigonale sau hexagonale strălucitoare, de culoare închisă, solubile în apă (excepţie clorura), se oxidează uşor în aer.

Complecşi în stări de oxidare joase. Vanadiul poate forma în stări de oxidare joase (I), (0) sau (—I), complecşi din grupa metalcarbonililor şi a derivaţilor lor substituiţi cu liganzi organici.

În stare de oxidare (0), vanadiul este prezent în: $V(CO)_6$, $[V(dpy)_3]$, $[V(phen)_3]$, $[V(tpy)_3]$, $[V(CO)_4(PR_3)_2]$, unde R = alchil, aril. În starea de oxidare (I), vanadiul formează complecşi cum este $[V(dpy)_3]I$.

Niobiul şi tantalul, deşi nu generează metalcarbonili, formează anioni metalcarbonilici $Nb(CO)_6^-$, $Ta(CO)_6^-$ şi complecşi metalcarbonilici de substituţie de tip π-clopentadienil: $[(\pi\text{-}C_5H_5)Nb(CO)_4]$, $[(\pi\text{-}C_5H_5)Ta(CO)_4]$, în care metalul se află în stări de oxidare joase.

Vanadiul se remarcă şi prin capacitatea de a forma complecşi π-alilici $[(\pi\text{-}C_3H_5)_3V]$, complecşi π-ciclopentadienilici $[(\pi\text{-}C_5H_5)_2V]$ denumiţi *vanadocen*, $[(\pi\text{-}C_5H_5)_2VCl_2]$, $[(\pi\text{-}C_5H_5)_2VCl]$, iar cu benzenul generează bis(benzen)vanadiul $[(\pi\text{-}C_6H_6)_2V]$ şi $[(\pi\text{-}C_6H_6)V(CO)_4]$ (fig. 11.7). Se cunosc şi complecşi π-ciclopentadienilici cu niobiul şi tantalul:



$[(\pi\text{-}C_5H_5)_2NbX_2]$; $[(\pi\text{-}C_5H_5)_2TaX_2]$; $[(\pi\text{-}C_7H_7)V(CO_3]$.

Fig. 11.7. Structura unor complecşi ai metalelor din grupa vanadiului cu liganzi organici: *a* — $[(\pi\text{-}C_5H_5)M(CO)_4]$; M = V, Nb, Ta; *b* — $[(\pi\text{-}C_3H_5)_3V]$; *c* — $[(\pi\text{-}C_5H_5)_2V]$; *d* — $[(\pi\text{-}C_5H_5)_2MX_2]$; M = V, Nb, Ta; *e* — $[(\pi\text{-}C_6H_6)V(CO)_4]$; *f* — $[(\pi\text{-}C_6H_6)_2V]$; *g* — $[(\pi\text{-}C_7H_7)V(CO)_3]$.

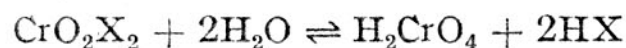
11.8. Combinaţiile cromului, molibdenului şi wolframului

Cromul şi molibdenul se abat de la structura electronică ideală a metalelor tranziţionale *d*, prezentînd structuri ale stratelor electronice exterioare de tipul $(n-1)d^5ns^1$, numai wolframul avînd structura aşteptată $5d^46s^2$. Cele trei metale pot forma combinaţii chimice în stările de oxidare cuprinse între (II) şi (VI), în cazul unor compuşi metalorganici sau coordinativi, fiind utilizate chiar stări de oxidare joase: (0), (−1) sau (+1).

Starea de oxidare reprezentativă a lor este (VI) şi acesteia îi corespund cele mai stabile combinaţii. În cazul cromului se remarcă şi starea de oxidare (III). În celelalte stări de oxidare, combinaţiile chimice simple sînt mai puţin stabile şi uşor oxidabile în aer, manifestînd caracter reducător.

Spre deosebire de combinaţiile din stările de oxidare superioare, care prezintă caracter acid şi posedă legături predominant covalente, cele din stările de oxidare inferioare au caractere pronunţat metalice, iar natura legăturilor chimice este esenţial ionică.

Starea de oxidare (VI) este caracteristică metalelor din grupa cromului, mai ales pentru molibden şi wolfram. Ele generează numeroase combinaţii, în care se găsesc sub formă de oxoanioni de tipul MO_4^{2-}, MO_2^{2+} sau MO^{4+}, avînd o capacitate redusă de a forma cationi M^{6+}. Dealtfel, cromul (VI) nici nu are halogenuri simple, ci numai oxihalogenuri. La molibden (VI) s-a sintetizat doar hexafluorura, MoF_6, cristale incolore (p.f. 36°C), iar wolframului (VI) îi corespund toate hexahalogenurile, WX_6, cu excepţia iodurii, substanţe cristaline de culoare albastru-violet, care fumegă în aer. În particular, hexafluorura de wolfram, WF_6, este foarte volatilă şi se topeşte la 19,5°C. Practic, toate hexahalogenurile acestor elemente sînt covalente, uşor volatile, solubile în solvenţi organici, hidrolizabile în contact cu apa, cînd se transformă în oxihalogenuri. Principalele oxihalogenuri sînt de tipul MO_2X_2. Derivaţii de crom, CrO_2X_2 ($X =$ = F, Cl, Br, I), sînt substanţe lichide, puternic oxidante şi uşor hidrolizabile în contact cu apa:



$$CrO_2X_2 + 2H_2O \rightleftharpoons H_2CrO_4 + 2HX$$

În prezenţa halogenurilor alcaline, acestea formează oxohalogenuri complexe de tip $M[CrO_3X]$, unde X = F, Cl, Br. Oxihalogenurile de molibden (MoO_2X_2 ; X = F, Cl, Br) şi cele de wolfram (WO_2X_2 ; X = F, Cl, Br, I), substanţe cristaline, de asemenea hidrolizează în reacţie cu apa. Spre deosebire de crom, molibdenul şi wolframul mai formează oxihalogenuri de tip: $MoOX_4$ (X = F, Cl) respectiv WOX_4 (X = F, Cl, Br) — cristale divers colorate, uşor hidrolizabile în contact cu apa. La wolfram s-au sintetizat şi oxohalogenuri complexe de tipul: $[WO_2X_4]^{2-}$, $[WO_2F_3]^-$, $[WO_3F_3]^{3-}$, cele mai importante fiind clorooxowolframaţii de forma $M_2^I[WO_2Cl_4]$, unde M^I = Rb, Cs, NH_4.

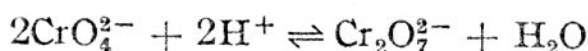
Metalelor din grupa VI*B* le corespund trioxizi anhidri: CrO_3 — cristale roşii, MoO_3 — pulbere cristalină albă şi WO_3 — cristale de culoare galben-deschis, cu caracter acid.

Dintre ei, anhidrida cromică, CrO_3 — substanţă delicvescentă, uşor solubilă în apă, manifestă caracter acid, puternic oxidant. Soluţiile sale

apoase conţin ioni CrO_4^{2-}, $HCrO_4^-$ şi $Cr_2O_7^{2-}$, cu toate că atît acidul cromic, cît şi acizii policromici nu au fost izolaţi în stare solidă.

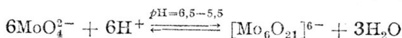
În schimb, trioxizii de molibden şi de wolfram sînt foarte greu solubili în apă. Preparaţi pe cale umedă, separă aquaoxizi de tip $MoO_3 \cdot xH_2O$; $WO_3 \cdot xH_2O$, unde $x = 1, 2$, care mult timp au fost consideraţi ca oxoacizi H_2MoO_4 (acid molibdenic) respectiv H_2WO_4 (acid wolframic). Cercetări recente au stabilit că atomii de hidrogen sînt legaţi numai de moleculele de apă, şi nu de restul moleculelor presupuse a fi oxoacizi. În consecinţă, acizii molibdenic şi wolframic nu există.

Prin tratarea trioxizilor cu hidroxizi sau carbonaţi alcalini rezultă *cromaţi* $M_2^ICrO_4$, *molibdaţi* $M_2^IMoO_4$ respectiv *wolframaţi* $M_2^IWO_4$. Cei mai importanţi sînt cromaţii metalelor alcaline, substanţe galbene uşor solubile în apă, care în mediu acid trec în *dicromaţi* $M_2^ICr_2O_7$, de culoare roşie-portocalie :

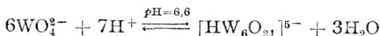


$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

O caracteristică importantă a chimiei oxoanionilor de molibden şi wolfram este marea lor capacitate de a forma, prin reacţii de condensare şi complexare intermoleculară, *izopolianioni*. De exemplu :



$$6MoO_4^{2-} + 6H^+ \xrightleftharpoons{pH=6,5-5,5} [Mo_6O_{21}]^{6-} + 3H_2O$$



$$6WO_4^{2-} + 7H^+ \xrightleftharpoons{pH=6,6} [HW_6O_{21}]^{5-} + 3H_2O$$

La $pH < 1,5$ sînt stabile chiar speciile : dodecamolibdat $[H_2Mo_{12}O_{40}]^{6-}$ respectiv dodecawolframat $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$. Prin condensarea oxoanionilor de specii diferite rezultă *heteropolianioni*, cum sînt : $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$, $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ şi alţii (v. heteropolianioni).

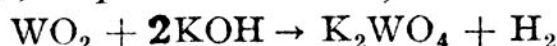
Starea de oxidare(V) nu este caracteristică metalelor din grupa cromului, care formează un număr mic de astfel de compuşi cu stabilitate redusă, mai ales la derivaţii de crom care au caracter oxidant. Cei mai stabili sînt compuşii de wolfram. Pe cînd cromul formează o singură halogenură, CrF_5, solidă, roşie, la molibden se cunosc MoF_5 şi $MoCl_5$, iar la wolfram toate pentahalogenurile cu excepţia iodurii, substanţe hidrolizabile în aer umed. Molibdenul şi wolframul formează oxihalogenuri de tipul MOX_3 ; X = F, Cl, Br. De asemenea, se cunosc şi complecşi de tipul $M^I[MOX_4]$; M = Cr, Mo, iar X = F, Cl şi de tipul $M_2^I[MOX_5]$, unde M = Cr, Mo, W, iar X = F, Cl, Br.

Cromul (V) formează *pseudocromaţi* de tip $M_3^ICrO_4$, unde M^I = Li, Na, iar cu apa oxigenată, *peroxocromaţi* de tip $M_3^ICrO_8$, roşii, bruni sau galbeni.

În cazul molibdenului şi wolframului se cunosc octacianocomplecşi $K_3[Mo(CN)_8]$ — roşu, $K_3[W(CN)_8] \cdot 10,5H_2O$ — galben, $H_3[W(CN)_8] \cdot 6H_2O$ -cristale galbene stabile în aer şi $M_3^I[WF_8]$.

Starea de oxidare (IV) generează un număr mic de combinaţii, foarte variat colorate în culori închise, cu stabilitate redusă, mai ales în cazul cromului ai cărui compuşi se comportă ca oxidanţi. Dioxizii CrO_2, MoO_2, WO_2 au structură de tip rutil şi sînt pulberi negre-cenuşii, greu solubile în apă,

cu caracter amfoter, care, topite cu hidroxizi sau carbonaţi alcalini, trec în cromaţi, molibdaţi, respectiv wolframaţi:

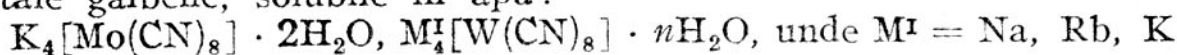


$$WO_2 + 2KOH \rightarrow K_2WO_4 + H_2$$

La crom se cunoaşte un hidrat, $CrO_2 \cdot 2H_2O$, brun, nestabil, oxidant, hidrolizabil cu apa.

Dintre halogenuri, cromul formează numai tetrafluorura (CrF_4 — pulbere brună) şi tetraclorura ($CrCl_4$ — gaz galben), hidrolizabile cu apa; molibdenul, de asemenea, generează numai tetraclorura ($MoCl_4$ — pudră brună) şi tetrabromura ($MoBr_4$ — ace negre), pe cînd wolframul generează toate tetrahalogenurile, cu excepţia bromurii, substanţe brun-negre. Toate tetrahalogenurile acestor elemente hidrolizează cu apa.

Molibdenul şi wolframul formează disulfuri stabile: MoS_2-neagră, WS_2-cenuşie, cea de molibden fiind solubilă în polisulfură de amoniu, rezultînd $(NH_4)_2MoS_4$. De asemenea, aceste două elemente formează octacianuri, cristale galbene, solubile în apă:



$$K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2H_2O,\ M^I_4[W(CN)_8] \cdot nH_2O,\ \text{unde } M^I = Na,\ Rb,\ K$$

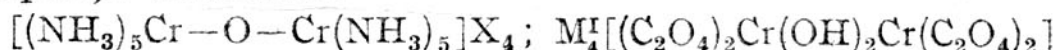
Starea de oxidare (III) este importantă şi cea mai stabilă pentru crom, ea nefiind caracteristică pentru molibden şi wolfram, cărora le corespund un mic număr de combinaţii. Compuşii de crom (III) sînt foarte stabili în aer uscat. Spre deosebire de starea solidă, cînd se prezintă foarte variat coloraţi în galben, portocaliu, roşu, brun, verde, albastru, violet, în soluţii apoase este prezent ionul $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ care le colorează în violet. Sărurile solubile hidrolizează mai intens decît cele de crom (II). Sub multe aspecte, compuşii de crom (III) se aseamănă cu cei de aluminiu şi fier (III). Cromul formează un oxid verde Cr_2O_3, greu fuzibil (p.t. 2437°C), cu duritatea comparabilă cu a corindonului, precum şi hidraţi $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$, $x = 3, 2, 1$, trihidratul fiind considerat ca hidroxid, $Cr(OH)_3$, precipitat verde gelatinos, amfoter. Prin topire cu oxizi metalici de tip MO rezultă spineli $MO \cdot Cr_2O_3$ (cromiţi).

Se cunosc toate trihalogenurile teoretice anhidre CrX_3 ($X = F, Cl, Br, I$) şi hexahidraţii (cu excepţia iodurii), care de fapt sînt aquacomplecşi $[Cr(H_2O)_6]X_3$; ($X = F, Cl, Br$) de culoare verde, care prezintă fenomenul de izomerie de hidratare. În interacţiune cu sărurile alcaline rezultă halogenosăruri de tip $M^I[CrF_4]$, $M^I_3[CrX_6]$, unde $X = F, Cl$.

Sulfura cromului, Cr_2S_3, nu se poate obţine decît pe cale uscată, deoarece se descompune hidrolitic. Dintre sărurile oxoacizilor se menţionează: azotaţii, $Cr(NO_3)_3 \cdot nH_2O$, $n = 12, 9, 7, 4, 5, 3$, solubili în apă, sulfatul anhidru, $Cr_2(SO_4)_3$, roşu-violet, greu solubil în apă şi cristalohidraţii săi cu 18, 17, 15, 14, 12, 9, 6, 3 molecule de apă, care generează alauni $M^ICr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, unde $M^I = Na, K, Rb, Cs, Tl, NH_4$ — octaedrii de culoare violetă.

Cromul (III) are o capacitate remarcabilă de a genera combinaţii complexe clasice de tip Werner-Miolati, mono- sau polinucleare, omogene şi mixte, în special cu număr de coordinare şase, cu liganzi anorganici ionici (F^-, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-, NO_2^-, OH^- etc.) sau neutri (H_2O, NH_3, CO, NO), precum şi cu liganzi organici (py, monoamine, acizi monocarboxilici etc.). Dintre aceştia amintim: hexaamminele $[Cr(NH_3)_6]Y_3$ — galben-portocalii; trietilendiaminele $[Cr(en)_3]Y_3$ — galbene; halogenurile de hexaaquacrom (III) $[Cr(H_2O)_6]Y_3$ — violete; aquapentaamminele

$[Cr(H_2O)(NH_3)_5]Y_3$ — portocalii ; diaquatetraamminele $[Cr(H_2O)_2(NH_3)_4]Y_3$ — roșii ; acidopentaamminele $[CrX(NH_3)_5]Y_2$ — roșii la violet ; diacidotetraamminele $[CrX_2(NH_3)_4]Y$ — verzi; triacidotetraamminele $[CrX_3(NH_3)_3]$ — verzi, cum sînt cele de tip Reinecke $M^I[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$, — verzi ; hexaacidosărurile $M^I_3[CrX_6]$, cum sînt $K_3[Cr(CN)_6]$ — galbenă $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4H_2O$ — roșie, $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$ — verde, chelatul $[Cr(acac)_3]$, ori complecșii dinucleari :



$$[(NH_3)_5Cr-O-Cr(NH_3)_5]X_4 ; \; M^I_4[(C_2O_4)_2Cr(OH)_2Cr(C_2O_4)_2]$$

Combinațiile de molibden și wolfram (III) nu sînt caracteristice și sînt puțin numeroase. Cele de molibden (III) au stabilitate mijlocie și caracter reducător, fiind foarte variat colorate de la galben, roz, roșu, purpuriu, verde, brun, violet la cenușiu sau negru. Se cunosc trihalogenurile MoX_3 (X = F, Cl, Br), relativ stabile, precum și oxihalogenurile de molibden, $MoOCl \cdot 4H_2O$ și $MoOBr \cdot 4H_2O$, solubile în apă, oxidabile în aer, cu caracter reducător și complecșii $K_3[Mo(CN)_6] \cdot 2H_2O$, $K_3[MoCl_6]$, $M^I[MoF_4] \cdot 4H_2O$.

Dintre puținele combinații de wolfram (III) se menționează $K_3[W_2Cl_9]$ — galben-verde, solubil în apă și oxidabil în aer și $K_3[W_2Br_9]$ asemănător.

Starea de oxidare (II), de asemenea, nu este caracteristică acestor metale, care formează un număr mic de combinații cu stabilități reduse, mai ales cele de crom (II), care se oxidează ușor în aer. Dintre ele, numai cromul formează dihalogenuri simple, de tip CrX_2 (X = F, Cl, Br, I) pe cînd molibdenul și wolframul generează numai clusteri de tip : $[Mo_6X_8]X_4$ și $[W_6X_8]X_4$, unde X = F, Cl, Br.

Ionul de Cr^{2+} în soluții acide, în general, este albastru și poate fi precipitat sub formă de hidroxid bazic $Cr(OH)_2$, ușor oxidabil în aer la $Cr(OH)_3$. Dealtfel toți compușii de crom (II) sînt extrem de nestabili, asemănîndu-se cu cei de fier (II), față de care au caracter mai reducător. De exemplu, $CrCl_2$ reduce $KMnO_4$, sărurile de aur, platină etc. Dihalogenurile absorb amoniac și se transformă în hexaammine de tip $[Cr(NH_3)_6]X_2$ (X = Cl, Br, I) — albastre sau verzi, iar $CrCl_2$ cu oxigenul trece în $CrOCl_4$. Se cunoaște un sulfat, $CrSO_4 \cdot 7H_2O$, izomorf cu cel de fier (II).

Complecși în stări de oxidare joase. Cromul, molibdenul și wolframul pot forma numeroși complecși în stări de oxidare joase: (+I), (0) sau (—II), din clasa metalcarbonililor și a derivaților lor, precum și complecși cu liganzi organici olefinci, alilici, ciclopentadienilici și alții. Dintre aceștia se menționează :

— *metalcarbonili și anioni metalcarbonilici* : $M(CO)_6$; M = Cr, Mo, W; $M(CO)_5^{2-}$, $M_2(CO)_{10}^{2-}$, $M_3(CO)_{14}^{2-}$; M = Cr, Mo, W ;

— *derivați ai metalcarbonililor, hidruri și anioni ai hidrurilor metal carbonilice* : $[M(CO)_4py_2]$; M = Cr, W ; $[M(CO)_3py_3]$; M = Cr, W ; - $HCr(CO)_5$, $HCr_2(CO)_{10}^-$, $HMCr(CO)_{10}^-$; $[(\pi\text{-}C_5H_5)_2MH_2]$; M = Mo, W ; (v. metalcarbonili și derivați) ;

— *complecși π-olefinici, cu butadiena și π-alilici* : $[(\pi\text{-olefină})M(CO)_4]$; M = Cr, Mo, W ; $[(\pi\text{-}C_4H_6)Mo(CO)_4]$; $[(\pi\text{-}C_3H_5)Mo(CO)_2(\pi\text{-}C_5H_5)]$;

— *complecşi π-ciclopentadienilici*: $[(\pi\text{-}C_5H_5)_2Cr]$, $[(\pi\text{-}C_5H_5)M(CO)_3]^-$ M = Cr, Mo, W; $[(\pi\text{-}C_5H_5)M(R)(CO)_3]$; M = Cr, Mo, W, iar R = alchil;

— *complecşi π-arenmetalcarbonilici cu*: benzenul $[(\pi\text{-}C_6H_6)M(CO)_3]$; M = Cr, Mo, W; $[(\pi\text{-}C_6H_6)_2Cr]$; cu cicloheptadiena: $[(\pi\text{-}C_7H_7)M(CO)_3]$; M = Cr, Mo, W; cu cicloheptatriena: $[(\pi\text{-}C_7H_8)M(CO)_3]$; M = Cr, Mo, W; cu ciclooctatetraena: $[(\pi\text{-}C_8H_{10})M(CO)_3]$; M = Cr, Mo, W; $[(\pi\text{-}C_8H_{10})M(CO)_2X]$; M = Cr, Mo, W.

În figura 11.8 se prezintă structura unor astfel de compuşi coordinativi.

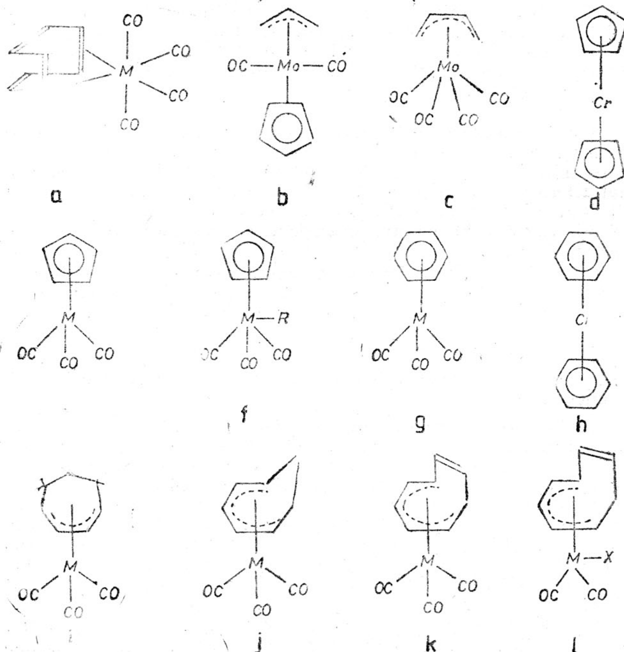


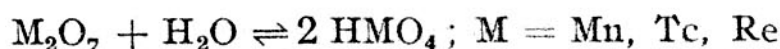
Fig. 11.8. Structura unor complecşi ai metalelor din grupa cromului cu liganzi organici: *a* — $[(\pi\text{-olefină})M(CO)_4]$; M = Cr, Mo, W; *b* — $[(\pi\text{-}C_3H_5)Mo(CO)_2(\pi\text{-}C_5H_5)]$; *c* — $[(\pi\text{-}C_4H_6)Mo(CO)_4]$; *d* — $[(\pi\text{-}C_5H_5)_2Cr]$; *e* — $[(\pi\text{-}C_5H_5)M(CO)_3]^-$; M = Cr, Mo, W; *f* — $[(\pi\text{-}C_5H_5)M(R)(CO)_3]$; M = Cr, Mo, W; R = alchil; *g* — $[(\pi\text{-}C_6H_6)M(CO)_3]$; M = Cr, Mo, W; *h* — $[(\pi\text{-}C_6H_6)_2Cr]$; *i* — $[(\pi\text{-}C_7H_7)M(CO)_3]$; M = Cr, Mo, W; *j* — $[(\pi\text{-}C_7H_8)M(CO)_3]$; M = Cr, Mo, W; *k* — $[(\pi\text{-}C_8H_{10})M(CO)_3]$; M = Cr, Mo, W; *l* — $[(\pi\text{-}C_8H_{10})M(CO)_2X]$; M = Cr, Mo, W.

11.9. Combinaţiile manganului, tehneţiului şi reniului

Metalele din grupa manganului au structura învelişului electronic exterior de tip $(n-1)d^5ns^2$ şi prezintă stări de oxidare de la (0) la (VII). Dacă pentru mangan starea de oxidare caracteristică este (II), tehneţiul şi reniul, care se aseamănă chimic şi se deosebesc mult de mangan, au ca stări de oxidare caracteristice (IV) şi (VII), compuşii de reniu fiind mai stabili decît cei de mangan corespunzători. Tehneţiul şi reniul (V) şi (VI) se remarcă prin instabilitatea compuşilor lor în soluţii apoase. Singura heptahalogenură cunoscută este ReF_7. În schimb, hexafluoruri şi hexacloruri se întîlnesc atît la reniu cît şi la tehneţiu. Dintre aceste metale, reniul este singurul care formează pentahalogenuri ReX_5, cu excepţia iodurii. În general, halogenurile în stări de oxidare superioare au legături covalente, sînt uşor volatile, se dizolvă în solvenţi organici, iar în contact cu apa hidrolizează.

Starea de oxidare (VII). Spre deosebire de mangan, apt să formeze un număr mic de combinaţii, la care nu se cunoaşte cationul Mn^{7+} ci numai anionul MnO_4^- violet, chiar în soluţii apoase, stabil, cu caracter oxidant, tehneţiul şi reniul formează un număr mai mare de compuşi mai stabili decît cei de mangan (VII), conţinînd anioni TcO_4^- respectiv ReO_4^- incolori, relativ stabili, cu caracter oxidant, la reniu existînd chiar cationul Re^{7+}, în ReF_7.

Oxizii lor, Mn_2O_7 — cristale de culoare verde închis, stabile sub $-5\,°C$, Tc_2O_7 şi Re_2O_7 — cristale galbene higroscopice, volatile, se comportă ca anhidride acide, cu apa formînd oxoacizii corespunzători:



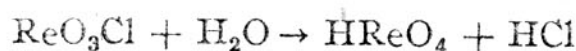
$$M_2O_7 + H_2O \rightleftharpoons 2\,HMO_4\text{ ; } M = Mn,\ Tc,\ Re$$

Mn_2O_7 topit trece într-un lichid roşu-închis care se descompune la 10°C în MnO_2 şi O_3.

Acidul permanganic, $HMnO_4$ şi *acidul perrenic*, $HReO_4$ sînt stabili numai în soluţii apoase, neputînd fi izolaţi în stare liberă, pe cînd *acidul pertehnetic*, $HTcO_4$, se poate izola sub formă de cristale roşii, higroscopice. Toţi aceşti compuşi sînt acizi tari şi de la ei derivă săruri oxigenate, denumite: *permanganaţi*, M^IMnO_4 — de culoare purpurie, izomorfi cu percloraţii, uşor solubili în apă pe care o colorează în violet, puternic oxidanţi; *pertehnetaţi*, M^ITcO_4 — substanţe cristaline puternic oxidante, cu stabilitate mai mică decît a permanganaţilor şi *perrenaţi*, M^IReO_4 — substanţe cristaline incolore, mai stabile, mai puţin solubile în apă şi mai puţin oxidante decît permanganaţii.

Lipsite de capacitatea de a forma heptahalogenuri, cu excepţia ReF_7, substanţă solidă de culoare galben-deschis, metalele din grupa manganului generează oxihalogenuri de tipul MO_3X. Spre deosebire de mangan, la care nu se cunoaşte decît derivatul cu clor, MnO_3Cl, extrem de volatil, la tehenţiu s-au preparat compuşii cu fluor (TcO_3F) şi clor (TcO_3Cl) — substanţe solide de culoare galbenă, respectiv incolor, la reniu s-au sintetizat toţi derivaţii halogenilor cu excepţia iodurii: ReO_3F — pulbere galbenă, ReO_3Cl — lichid incolor şi ReO_3Br — pulbere albă.

Caracterul chimic al acestor oxihalogenuri este dominat de tendința de a hidroliza în contact cu apa. De exemplu, oxihalogenurile de reniu se transformă în acid perrenic și acid halogenat, motiv pentru care fumegă în aer umed:

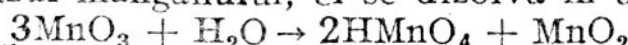


$$ReO_3Cl + H_2O \rightarrow HReO_4 + HCl$$

La reniu, se mai cunosc și alte tipuri de oxihalogenuri, cum sînt: $ReOF_5$ — cristale crem și ReO_2F_3 — pulbere galbenă.

Tehnețiul și reniul formează sulfuri: Tc_2S_7 — pulbere brun-închisă, greu solubilă în apă, care se oxidează cu apa oxigenată în mediu alcalin, dînd pertehnetați și Re_2S_7 — pulbere brun-închisă, greu solubilă în apă. Ambele sulfuri se reduc la cald, în atmosferă de hidrogen molecular.

Starea de oxidare (VI) nu este reprezentativă pentru aceste elemente. Cele mai importante combinații sînt trioxizii: MnO_3 — de culoare roșie, TcO_3 — substanță solidă, purpurie, volatilă și ReO_3— cristale roșii strălucitoare stabile în aer, care la 110°C trec în Re_2O_7. Acești oxizi au caracter acid. În cazul manganului, el se dizolvă în apă formînd:



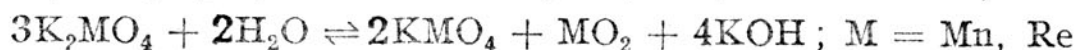
$$3MnO_3 + H_2O \rightarrow 2HMnO_4 + MnO_2$$

iar trioxidul de reniu, inert din punct de vedere chimic, greu solubil în apă și HCl, fiert cu hidroxizi alcalini, se transformă în metaperrenați și reniți:



$$3ReO_3 + 4NaOH \rightarrow 2NaReO_4 + Na_2ReO_3 + 2H_2O$$

Deși nu s-au izolat oxoacizi de tipul H_2MO_4, se cunosc săruri denumite *manganați* $M^I_2MnO_4$ respectiv *renați* $M^I_2ReO_4$. Spre deosebire de manganați, substanțe solide de culoare verde cu caracter oxidant, renații nu au fost izolați în stare solidă, existînd numai în soluție apoasă. Și unii și alții sînt instabili și disproporționează în soluții apoase, conform reacției:

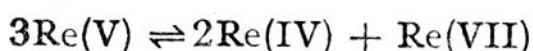


$$3K_2MO_4 + 2H_2O \rightleftharpoons 2KMO_4 + MO_2 + 4KOH\ ;\ M = Mn,\ Re$$

Spre deosebire de mangan, tehnețiul și reniul formează hexafluoruri (TcF_6 și ReF_6 — cristale galbene) și hexacloruri ($TcCl_6$ — verde, volatil, și $ReCl_6$ — roșie-brună). Cele de tehnețiu hidrolizează cu apa formînd $TcO_2 \cdot xH_2O$ și TcO_4^-, pe cînd cele de reniu, prin hidroliză, se transformă în $HReO_4$ și ReO_2.

Se cunosc oxifluorurile $TcOF_4$, ReO_2F_2 și $ReOF_4$, precum și $M^I_2[ReF_8]$.

Starea de oxidare (V) este, de asemenea, necaracteristică elementelor din grupa manganului, care formează un număr redus de combinații. Spre deosebire de mangan care nu formează cation Mn^{5+}, la tehnețiu și reniu se cunosc cationi Tc^{5+} în TcF_5—substanță solidă, galbenă, mai stabilă ca ReF_5 și cationi de Re^{5+} în ReX_5 (X = F, Cl, Br) — de culoare verde sau neagră. De asemenea, se cunosc oxihalogenuri de tip $TcOX_3$ (X = Cl, Br) — substanțe brune care sublimează și hidrolizează trecînd în $TcO_2 \cdot nH_2O$, precum și oxihalogenuri de reniu: $ReOF_3$, $ReOCl_3$ și $M^I_2[ReOCl_5]$ — cristale galben-verzui. În general, compușii de reniu (V) sînt stabili în mediu acid ~ 8N, se oxidează în aer la reniu (VII), iar cu apa disproporționează ușor:



$$3Re(V) \rightleftharpoons 2Re(IV) + Re(VII)$$

Cele mai importante combinații ale manganului (V) sînt de tip $M^I[MnF_6]$, unde M = K, Na — cristale galbene, ușor hidrolizabile în apă rece și *hipomanganații* anhidri de tip $M^I_3MnO_4$ — cristale albastre sau verzi, stabile în aer uscat, care se descompun în soluții diluate (mediu alcalin), conform reacției:



$$2MnO_4^{3-} + 2H_2O \rightarrow MnO_4^{2-} + MnO_2 + 4OH^-$$

Reniul este singurul element din grupă care formează un oxid Re_2O_5 — de culoare albastră, puțin solubil în apă, amfoter, M^IReO_3 — cu stabilitate redusă și complecși de tipul $M^I_3[ReO_2(CN)_4]$, ușor solubile în apă.

Starea de oxidare (IV) Dintre puținele combinații cunoscute la mangan (IV), cea mai stabilă este MnO_2-*piroluzita*, pulbere neagră cu caracter amfoter, cu proprietăți oxidante, reducătoare și catalitice. Proaspăt preparat prin precipitare sau prin hidroliza sărurilor de mangan (IV), formează un oxid hidratat $MnO_2 \cdot xH_2O$, care reacționează cu hidroxizii alcalini formînd *manganiți* de tipul $M^I_2Mn_nO_{2n+1}$, unde n = 1, 2, 3, 5, 7, iar M^I = Na, K, NH_4, cum sînt $M^I_2Mn_2O_5$, $M^I_2Mn_3O_7$, $M^I_2Mn_5O_{11}$. În general, ionul de Mn^{4+} este foarte instabil, în apă hidrolizînd la $MnO_2 \cdot xH_2O$. Singura halogenură izolabilă în stare solidă în mediul ambiant este MnF_4 — de culoare albastră, extrem de reactivă și cu proprietăți oxidante în stare solidă și în soluție. Tetraclorura de mangan, $MnCl_4$, se prezintă sub formă de cristale brun-roșii, care se descompun peste −10°C în $MnCl_2$ și Cl_2. În opoziție cu acestea, acidosărurile de tip $M^I_2[MnX_6]$, unde X = F, Cl CN, sînt mai stabile.

La manganul (IV) se mai cunoaște o disulfură, MnS_2 — pulbere amorfă roșie, stabilă în aer uscat și sulfatul $Mn(SO_4)_2$ — cristale negre, hidrolizabile în soluții apoase.

Tehnețiul în stare de oxidare (IV) generează cele mai stabile combinații ale sale, care se remarcă prin caracter oxidant. Dintre ele, mai importante sînt: dioxidul, TcO_2 — pulbere neagră, amfoter, $TcCl_4$ — cristale roșii și $M^I_2[TcX_6]$, unde X = F, Cl, Br, I — cristale galbene, hidrolizabile în contact cu apa.

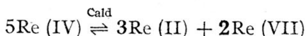
Reniul (IV) formează cele mai numeroase și stabile combinații ale sale, mai stabile ca ale manganului (IV), care, spre deosebire de mangan (IV), trec ușor în compuși ai reniului (VII), chiar prin oxidare cu aerul în mediu alcalin. Dioxidul de reniu, ReO_2 — pulbere neagră-brună, nevolatilă, cu proprietăți amfotere, încălzit în aer se oxidează la Re_2O_7, spre deosebire de MnO_2 care trece în MnO. Prin hidroliza apoasă a compușilor de reniu (IV) se obține dioxidul hidratat: $ReO_2 \cdot 2H_2O$ — pulbere neagră, stabilă în lipsa oxigenului:



$$M^I_2[ReCl_6] + 4H_2O \rightarrow ReO_2 \cdot 2H_2O + 2MCl + 4HCl$$

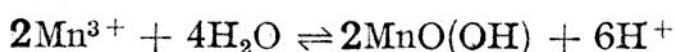
Dioxidul hidratat la cald, în vid, disproporționează în Re_2O_7 și Re, iar în aer trece în Re_2O_7. Oxidanții puternici (HNO_3, H_2O_2) îl transformă în $HReO_4$. Cu excepția clorului, formează tetrahalogenuri simple, ReX_4, cu toți halogenii, derivatul cu clor fiind un compus de tip cluster, Re_3Cl_{12} de culoare neagră. De asemenea, formează acidocomplecși de tipul

$M^I_3[ReX_6]$, cu toţi halogenii, care hidrolizează în contact cu apa, iar la cald disproporţionează conform schemei generale:



$$5Re\,(IV) \overset{Cald}{\rightleftharpoons} 3Re\,(II) + 2Re\,(VII)$$

Starea de oxidare (III). Manganul (III) formează numeroase combinaţii, care, sub multe aspecte, se aseamănă cu cele de fier (III). În general, cationul de Mn^{3+} este instabil, oxidant, cu tendinţă de complexare, iar în apă hidrolizează uşor trecînd în MnO(OH), care ulterior disproporţionează în MnO_2 şi $Mn(OH)_2$:

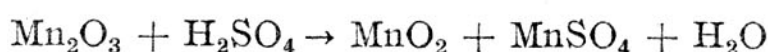


$$2Mn^{3+} + 4H_2O \rightleftharpoons 2MnO(OH) + 6H^+$$



$$2MnO(OH) \rightarrow MnO_2 + Mn(OH)_2$$

Mn_2O_3 — brun-negru, are caracter amfoter, este solubil în HF, iar cu acizii minerali diluaţi disproporţionează:

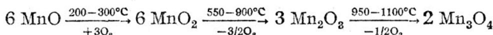


$$Mn_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow MnO_2 + MnSO_4 + H_2O$$

Oxidul hidratat $Mn_2O_3 \cdot H_2O \sim 2MnO(OH)$ — precipitat cenuşiu rezultat prin hidroliza compuşilor de mangan (III), topit cu oxizi de metal (II) formează spineli de tipul $M^{II}Mn_2O_4$. Sub acţiunea acizilor minerali diluaţi, disproporţionează întocmai ca oxidul anhidru. Dintre trihalogenuri, se cunoaşte fluorura MnF_3 — cristale roşii, solubile în apă şi clorura $MnCl_3$ — brună foarte instabilă, care se descompune la $-40\,°C$, precum şi în contact cu urmele de apă. De asemenea, se cunosc halogenocomplecşii $M^I_2[MnX_5]$ şi $M^I_3[MnX_6]$, unde X = F, Cl. Manganul (III) mai formează un sulfat anhidru $Mn_2(SO_4)_3$ — cristale verzi-închise , higroscopice, foarte stabile în aer uscat, care generează *alauni* de tipul $M^I\,Mn(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, unde M^I = Na, K, Rb, Tl — cristale roşii, uşor deshidratabile şi unele combinaţii complexe. Dintre acestea se menţionează cele de tip $M^I_3[Mn(CN)_6]$, unde M = Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4 — cristale roşii-închise, izomorfe cu $K_3[Fe(CN)_6]$, stabile în aer uscat, hidrolizabile în contact cu umiditatea la $Mn_2O_3 \cdot H_2O$; $M^I_3[Mn(C_2O_4)_3]$ — cristale roşii-purpurii, solubile în apă şi stabile la întuneric şi chelatul $[Mn(acac)_3]$ — cristale negre-strălucitoare.

La tehneţiu (III) se cunosc oxidul amfoter Tc_2O_3 şi clusterii Tc_3Cl_9 şi $[Tc_3Cl_{12}]^{3-}$. Spre deosebire de manganul (III), reniul (III) formează combinaţii mai stabile, cu tendinţă mai mică de disproporţionare şi capacitate accentuată de complexare şi de oxidare în mediu alcalin. Sub unele aspecte se aseamănă şi ele cu cele de fier (III). Astfel, compuşii de reniu (III) în reacţie cu $K_4[Fe(CN)_6]$ dau o coloraţie albastră, iar cu KSCN se colorează în roşu intens. Cei mai importanţi compuşi sînt: $Re_2O_3 \cdot nH_2O$ de culoare neagră, amfoter, insolubil în apă şi trimerii Re_3X_9, unde X = Cl, Br, I, în realitate compuşi din grupa clusterilor, stabili în aer uscat, hidrolizabili în contact cu apa. Se cunosc sărurile complexe de tipul: $M^I_3[Re_3X_{12}]$, $M^I_2[Re_3X_{11}]$, $M^I[Re_3X_{10}]$, unde M^I = K, Rb, Cs — cristale trigonale, roşii, puţin solubile în apă şi acizii: $H[Re_3Cl_{10}]$, $H[Re_3Br_{10}]$. Recent, a fost obţinut un cluster tetranuclear de carbonil-fluororeniu $[Re(CO)_3F]_4 \cdot 4H_2O$. De asemenea, se cunosc şi compuşi metalorganici de tipul $[(\pi\text{-}C_5H_5)ReH]$, $[ReH_3(PPh_3)_4]$.

Starea de oxidare (II). Dacă la tehnețiu și reniu starea de oxidare (II) nu este importantă, la mangan ea este caracteristică și bine reprezentată printr-un număr mare de compuși de culoare roz, cu stabilitate mare și caracter foarte bazic. Unele combinații (hidroxidul, carbonatul, oxalatul, fosfatul) se aseamănă cu cele de magneziu, altele (sulfatul, hexacianomanganul (II)) cu cele de fier (II). Oxidul, MnO — cristale verzi, greu solubile în apă, cu caracter bazic, prin calcinare se transformă succesiv în următorii oxizi :



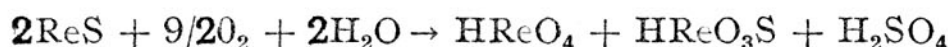
$$6\,MnO \xrightarrow[+3O_2]{200-300°C} 6\,MnO_2 \xrightarrow[-3/2O_2]{550-900°C} 3\,Mn_2O_3 \xrightarrow[-1/2O_2]{950-1100°C} 2\,Mn_3O_4$$

Dihalogenurile, MnX_2 — de culoare roz, sînt delicvescente și ușor solubile în apă, cu excepția fluorurii, greu solubilă în apă, dar hidrolizabilă. Se cunosc halogenocomplecși de tipul: $M^I_2[MnX_4]$; X = F, Cl, Br și $M^I_4[MnX_6]$; X = Cl, Br.

Dintre sărurile solubile ale oxoacizilor se menționează: $Mn(NO_3)_2$-cristale alb-roz și $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ — cristale incolore, $MnSO_4$ — pulbere albă cu gust amar, hidrații $MnSO_4 \cdot nH_2O$, unde n = 1, 2, 3, 4, 5, 7 — incolori, iar dintre cele greu solubile: carbonatul $MnCO_3$ — cristale roz.

Printre combinațiile complexe se numără cele de tip $M^I_4[Mn(CN)_6]$, unde M = Na, K, NH_4, mai instabile și mai hidrolizabile ca cele de fier (II) și chelații cu acetilacetona $[Mn(acac)_2]$, cu benzoilacetona etc.

Reniul în stare de oxidare (II) formează puține combinații, toate de culoare neagră, cu stabilitate mică, printre care se află: $ReO \cdot H_2O$, ReI_2 și ReS. Aceasta din urmă se oxidează în aer umed, conform reacției :



$$2ReS + 9/2O_2 + 2H_2O \rightarrow HReO_4 + HReO_3S + H_2SO_4$$

Complecși în stări de oxidare joase. Manganul, tehnețiul și reniul formează complecși în stări de oxidare joase (0), din grupa metalcarbonililor și a derivaților lor, substituiți mai ales cu liganzi organici. Dintre compușii corespunzători stării de oxidare (0) se menționează metalcarbonilii: $Mn_2(CO)_{10}$, $Tc_2(CO)_{10}$, $Re_2(CO)_{10}$, $MnCo(CO)_9$. În stări de oxidare scăzute se află și anionii $MnCr(CO)^-_{10}$, $Fe_2Mn(CO)^-_{12}$ precum și cationii metalcarbonilici: $Mn(CO)^+_6$, $Tc(CO)^+_6$, $Re(CO)^+_6$, $[M(CO)_5(PPh_3)_2]^+$, hidrurile metalcarbonilice: $HMn(CO)_5$, $HTc(CO)_5$, $HRe(CO)_5$, $H_2Mn(CO)_9$, $HRe_3(CO)_{14}$, $H_3Mn_3(CO)_{12}$, $H_3Re_3(CO)_{12}$, $HMnRe_2(CO)_{14}$ și halogenurile metalcarbonilice: $Mn(CO)_5X$, $Tc(CO)_5X$, $Re(CO)_5X$, $Mn(CO)_4X_2$, $[Tc(CO)_4X]_2$, $[Re(CO)_4X]_2$.

Dintre complecșii metalcarbonilici substituiți cu liganzi organici, în care metalul se află în stări de oxidare joase (I) sau (0), se menționează:

— *comnlecși π-olefinici :* $[(\pi\text{-}C_5H_5)Mn(CO)_2(\pi\text{-}C_2H_4)]$, $[(\pi\text{-olefină})Mn(CO)_2]$;

— *complecși ciclopentadienilici :* $[Mn(\pi\text{-}C_5H_5)_2]$, $[Tc(\pi\text{-}C_5H_5)_2]$, $[(\pi\text{-}C_5H_5)M(CO)_3]$; M = Mn, Tc, Re;

— *ciclopentadienilmetalbenzenici :* $[(\pi\text{-}C_5H_5)Mn(\pi\text{-}C_6H_6)]$, $[(\pi\text{-}C_5H_5)Re(\pi\text{-}C_6H_6)]$.

În figura 11.9 se prezintă structura unor complecși metalorganici;

— *complecși carboranici :* $1-[Mn(CO)_5]-10-CH_3-1,10-(\pi\text{-}C_2B_8H_6)$, $[(\pi\text{-}MeC_3B_3H_5)Mn(CO)_3]$ (fig. 11.10) și $[(\pi\text{-}1,2-C_2B_9H_{11}Re(CO)_3]^-$ (fig. 11.11).

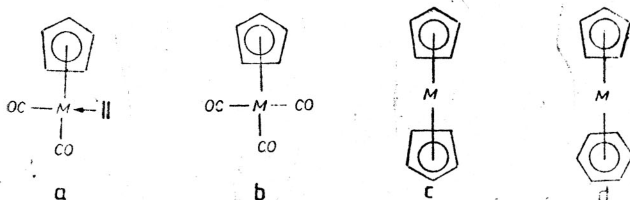


Fig. 11.9. Structura unor complecşi ai metalelor din grupa manganului cu liganzi organici: *a* — $[(\pi\text{-}C_5H_5)M(CO)_2(\pi\text{-}C_2H_4)]$; M = Mn, Tc, Re; *b* — $[(\pi\text{-}C_5H_5)M(CO)_3]$; M = Mn, Tc, Re; *c* — $[(\pi\text{-}C_5H_5)_2M]$; M = Mn, Tc; *d* — $[(\pi\text{-}C_5H_5)M(\pi\text{-}C_6H_6)]$; M = Mn, Re.

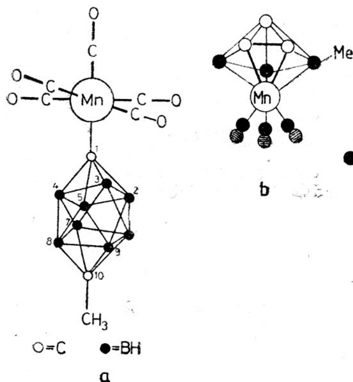


Fig. 11.10. Structura carboranilor de mangan:
a — 1-$[Mn(CO)_5]$-10-CH_3-1,10-$(\pi\text{-}C_2B_8H_6)$;
b — $[(\pi\text{-}MeC_3B_3H_5)Mn(CO)_3]$.

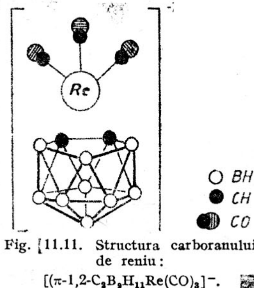




Fig. 11.11. Structura carboranului de reniu: $[(\pi\text{-}1,2\text{-}C_2B_9H_{11}Re(CO)_3]^-$.

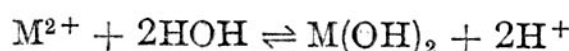
11.10. Triada fierului

Triada fierului se compune din fier, cobalt şi nichel, metale aparţinînd primei serii de elemente tranziţionale **3*d***, avînd structurile învelişurilor electronice exterioare: $3d^64s^2$, $3d^74s^2$ respectiv $3d^84s^2$. Deşi se află în grupa VIII*B*, în mod obişnuit ele formează combinaţii în stările de oxidare (II) şi (III), în unele cazuri, speciale, fiind cunoscute şi stări de oxidare joase (—I), (0) şi (I) sau înalte (IV), în cazul fierului chiar (VI), stabilizate graţie unor compuşi coordinativi. Astfel, pe cînd fierul poate

trece în oxoanioni FeO_4^{2-} foarte instabili, cu caracter oxidant mai puternic ca MnO_4^{2-}, la cobalt şi nichel nu se cunosc astfel de oxoanioni.

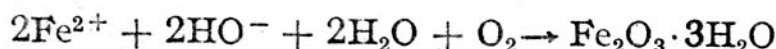
Starea de oxidare (II) este caracteristică cobaltului şi nichelului, pe cînd starea de oxidare (III) este reprezentativă pentru fier şi pentru cobalt (în complecşi), cînd aceste elemente formează cele mai stabile combinaţii. În particular, tendinţa de a genera complecşi este mai mare la cobalt şi la nichel decît la fier. Elementele din triada fierului au caracter metalic accentuat, asemănîndu-se între ele, mai ales fierul (II) cu cobaltul (II), nichelul (II) precum şi cu manganul (II), deşi sub multe aspecte chimia lor este diferită. De asemenea, fierul (III) are unele asemănări cu aluminiul (III).

Starea de oxidare (II). Fierul, cobaltul şi nichelul formează numeroase combinaţii în starea de oxidare (II), care este reprezentativă numai pentru cobalt şi nichel. În stare solidă sărurile de fier (II), în majoritate, sînt colorate în alb-gălbui sau verzui, cele de cobalt (II) în roz sau roşu, iar cele de nichel (II) în galben sau verde. În soluţii apoase, ca dealtfel şi în cristalohidraţi, cationii de Fe^{2+}, Co^{2+} şi Ni^{2+} sînt hexahidrataţi şi coloraţi: $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ *verde*, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ *roz* şi $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ *verde*. Majoritatea sărurilor acizilor tari sînt solubile în apă şi hidrolizează, prezentînd caracter acid:



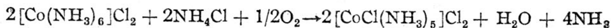
$$M^{2+} + 2HOH \rightleftharpoons M(OH)_2 + 2H^+$$

Dintre ionii în stare de oxidare (II) ai acestor elemente, cei de fier, Fe^{2+}, au cea mai mică stabilitate, oxidîndu-se uşor chiar cu oxigenul din aer, mai ales în mediu alcalin:



$$2Fe^{2+} + 2HO^- + 2H_2O + O_2 \rightarrow Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$$

Din această cauză, sărurile de fier (II) manifestă caracter reducător în mediu alcalin. În prezenţă de agenţi oxidanţi puternici ($KMnO_4$, H_2O_2, $K_2Cr_2O_7$, HNO_3, Cl_2), pot fi oxidate şi în mediu acid. Comparativ cu acesta, ionul de cobalt (II) este mult mai stabil în aer. În schimb, combinaţiile complexe de cobalt (II) au stabilitate redusă, oxidîndu-se uşor chiar cu oxigenul din aer, la compuşi complecşi corespunzători cobaltului (III):



$$2[Co(NH_3)_6]Cl_2 + 2NH_4Cl + 1/2O_2 \rightarrow 2[CoCl(NH_3)_5]Cl_2 + H_2O + 4NH_3$$

Ionii de nichel (II), de asemenea, sînt stabili în aer, iar pentru oxidarea lor necesită oxidanţi energici, cum este apa de clor în mediu bazic.

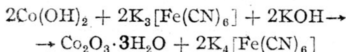
Dihidroxizii metalelor din triada fierului, $M(OH)_2$, sînt substanţe greu solubile în apă şi hidroxizi alcalini, uşor solubile în acizi minerali. Ei prezintă caracter bazic şi au stabilităţi diferite. Astfel, dihidroxidul de fier, $Fe(OH)_2$, precipitat floconos, alb-gălbui, foarte nestabil, în prezenţa aerului trece repede într-un precipitat verde-brun de $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$. Spre deosebire de acesta, dihidroxidul de cobalt, $Co(OH)_2$, care se poate prezenta în două modificaţii: α-albastră şi β-roz, se poate dizolva în soluţii foarte concentrate şi fierbinţi de hidroxizi alcalini, din care separă, la rece, cristale roşii de $Co(OH)_2$ stabile în aer. În prezenţa sărurilor de

amoniu și amoniac, acesta se transformă în hexaammină de culoare galbenă:



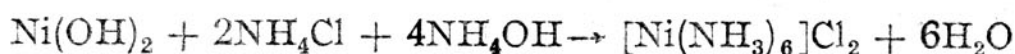
$$Co(OH)_2 + 2NH_4Cl + 4NH_4OH \rightarrow [Co(NH_3)_6]Cl_2 + 6H_2O$$

Sub acțiunea unor agenți oxidanți energici, cum sînt apa de clor, H_2O_2, $K_3[Fe(CN)_6]$ în mediu bazic, dihidroxidul de cobalt se transformă în $Co_2O_3 \cdot xH_2O$. De exemplu:



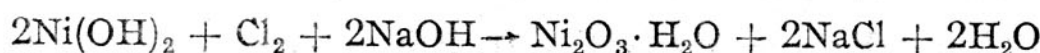
$$2Co(OH)_2 + 2K_3[Fe(CN)_6] + 2KOH \rightarrow$$
$$\rightarrow Co_2O_3 \cdot 3H_2O + 2K_4[Fe(CN)_6]$$

Dihidroxidul de nichel, $Ni(OH)_2$, precipitat verde voluminos, în timp, separă cristale romboedrice, greu solubile în hidroxizi alcalini, solubile în hidroxid de amoniu, cu formare de $[Ni(NH_3)_6](OH)_2$ sau de $[Ni(NH_3)_6]X_2$, în prezență de săruri de amoniu, cationul $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ conferind soluțiilor apoase culoare albastră:



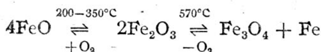
$$Ni(OH)_2 + 2NH_4Cl + 4NH_4OH \rightarrow [Ni(NH_3)_6]Cl_2 + 6H_2O$$

Fiind cel mai stabil dihidroxid din triadă, $Ni(OH)_2$ se oxidează numai sub acțiunea oxidanților energici și în mediu bazic, cînd trece în aquaoxidul de nichel (III):



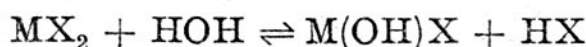
$$2Ni(OH)_2 + Cl_2 + 2NaOH \rightarrow Ni_2O_3 \cdot H_2O + 2NaCl + 2H_2O$$

Monoxizii de fier (FeO), cobalt (CoO) și nichel (NiO) au structură cubică (tip NaCl), sînt greu solubili în apă și hidroxizi alcalini, ușor solubili în acizi minerali, prezintă caracter bazic și sînt foarte stabili termic, cu excepția FeO, care prin încălzire se transformă treptat în Fe_2O_3 și apoi în Fe_3O_4:



$$4FeO \underset{+O_2}{\overset{200-350°C}{\rightleftharpoons}} 2Fe_2O_3 \underset{-O_2}{\overset{570°C}{\rightleftharpoons}} Fe_3O_4 + Fe$$

Spre deosebire de difluoruri, MF_2; M = Fe, Co, Ni, care au structură tetragonală (tip rutil) și sînt greu solubile în apă, celelalte dihalogenuri (FeX_2, CoX_2, NiX_2; X = Cl, Br, I) prezintă rețele stratificate (tip CdI_2 sau $CdCl_2$), sînt solubile în apă și au tendința de a hidroliza conform reacției:



$$MX_2 + HOH \rightleftharpoons M(OH)X + HX$$

Din soluții apoase, dihalogenurile separă cristalohidrați, dintre care mai importanți sînt hexahidrații, care în realitate sînt aquacomplecși $[M(H_2O)_6]X_2$; X = Cl, Br, I, numai difluorurile separă tetrahidrați $MF_2 \cdot 4H_2O$. Diclorura de cobalt hexahidratată, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, prezintă fenomenul de izomerie de hidratare. Pe baza ei, s-au construit higrometre chimice formate din hîrtii de filtru îmbibate cu diclorură de cobalt, care, în funcție de gradul de umiditate al atmosferei, se colorează în albastru în aer uscat și în roz în aer umed. Din soluții apoase, dihalogenurile metalelor din triada fierului separă aquacomplecși cristalini cum sînt cei de fier: $[FeCl_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$, $[Fe(H_2O)(NH_3)_5]F_2$, sau $[Fe^{II}(H_2O)_6][Fe^{III}F_5(H_2O)]$.

La cobalt (II) și nichel (II), în afară de aquacomplecșii omogeni $[Co(H_2O)_6]X_2$ și $[Ni(H_2O)_6]X_2$; X = Cl, Br, I, s-au izolat și derivații: $[CoCl_2(H_2O)_4]$, $M^I_2[CoBr_4(H_2O)_2]$, $[Ni(H_2O)_2py_4]F_2$ și $[Ni(H_2O)_2(NH_3)_4](NO_3)_2$

În reacție cu hidroxidul de amoniu și în prezența sărurilor de amoniu, dihalogenurile de fier și cobalt se transformă în hexaammine corespunzătoare: $[Fe(NH_3)_6]X_2$; X = Cl, Br, I — substanțe instabile și hidrolizabile în contact cu apa, respectiv $[Co(NH_3)_6]X_2$; X = F, Cl, Br, I — substanțe de culoare roz, ușor oxidabile chiar cu oxigenul din aer. Dihalogenurile de nichel pot genera o suită de ammine complexe cu numere de coordinare 2, 4 sau 6 și anume: $[Ni(NH_3)_2]X_2$; X = Cl, Br — de culoare verde, ușor hidrolizabile; $[Ni(NH_3)_4]X_2$; X = Cl, I — de culoare albastru-deschis și $[Ni(NH_3)_6]X_2$; X = Cl, Br — de culoare albastră.

În amestec cu halogenuri alcaline, dihalogenurile metalelor din triada fierului separă halogenocomplecși de tipul: $M^I[MX_3]$; X = F, Cl, Br; $M^I_2[MX_4]$; X = F, Cl, Br, I, sau $M^I_4[MX_6]$; X = Cl, Br, I, unde M = Fe, Co, Ni, iar M^I= Na, K, NH_4.

Metalele din triada fierului, în starea de oxidare (II), dau naștere la doua serii de sulfuri, care se găsesc și în natură ca minerale:

— monosulfuri: FeS, CoS și NiS — cristale hexagonale (tip NiAs) de culore brun-roșie, greu solubile în apă și acizi;

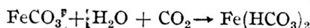
— disulfuri: FeS_2 — *pirita*, CoS_2 și NiS_2, cu structură cubică de tip pirită (v. fig. 6.16), ale căror rețele cristaline sînt constituite din ioni de M^{2+} și S_2^{2-}, greu solubile în apă și acizi.

Aceste elemente formează numeroase săruri ale oxoacizilor, dintre care cele mai importante sînt:

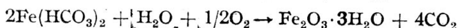
— *azotații*: $Fe(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ — cristale verzi, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ — cristale monocline roșii și $Ni(NO_3)_2$ — anhidru, pulbere verde-galbenă sau cristalohidrați cu 9, 6, 4, 2 molecule de apă, toți azotații fiind ușor solubili în apă;

— *sulfații* anhidri ușor solubili în apă: $FeSO_4$ — pulbere albă, ortorombică, foarte higroscopică, $CoSO_4$ — cristale hexagonale, roz, higroscopice, $NiSO_4$ — ortorombic, galben-lămîie și numeroși cristalohidrați. Dintre aceștia, cei mai importanți sînt heptahidrații ușor solubili în apă, cristale monocline, izomorfe cu cele din seria magneziană: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ — albastru-verzui denumit „*vitriol verde*", ușor oxidabil în aer, cu caracter reducător, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ — roșu, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ — verde smaragd, care în aer este efluorescent devenind verde-deschis și opac;

— *carbonații*, substanțe cristaline romboedrice, izomorfe, greu solubile în apă: $FeCO_3$ — pulbere albă-strălucitoare, care se oxidează în aer umed, solubilă în apă cu dioxid de carbon, în urma transformării în hidrogenocarbonat solubil, ulterior oxidabil în aer:



$$FeCO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow Fe(HCO_3)_2$$



$$2Fe(HCO_3)_2 + H_2O + 1/2O_2 \rightarrow Fe_2O_3 \cdot 3H_2O + 4CO_2$$

$CoCO_3 \cdot 6H_2O$ — cristale roșii-violet și $NiCO_3$ — cristale alb-cenușii, antiferomagnetice, care formează hidrați: $NiCO_3 \cdot 6H_2O$ — verde și $NiCO_3 \cdot 2H_2O$,

precum şi carbonaţi complecşi de tipul $M^I_2[Ni(CO_3)_2]\cdot nH_2O$ (M^I = Na, K), de culoare verde.

Dintre combinaţiile complexe ale lor, se remarcă hexacianocomplecşii de tip:

— $M^I_4[Fe(CN)_6]\cdot nH_2O$ sau anhidre (ferocianurile), unde M^I = Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4 etc, frumos cristalizate şi variat colorate (galben, alb-brun-roşietice etc.), cele alcaline solubile în apă, stabile la temperatura ordinară, oxidabile în mediu acid sau neutru;

În cazul fierului (II), cei mai imprtanţi derivaţi sînt: $K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$ — cristale monocline, galbene, cu gust sărat şi amar, solubile în apă şi $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3$ — cristale albastre, valoros pigment anorganic, cunoscut sub diferite denumiri: *albastru de fier, albastru de Berlin, albastru de Prusia, albastru de Paris,* sau *albastru Milori*;

— $M^I_4[Co(CN)_6]$, unde M^I = Na, K, Ag etc., diferit coloraţi, greu solubili în apă, cu excepţia celor cu elementele alcaline;

— $M^I_4[Ni(CN)_6]\cdot nH_2O$; M^I = Na, K etc., de culoare roşie-portocalie. La nichel (II) s-au sintetizat şi tetracianonichelaţi de tipul $M^I_2[Ni(CN)_4]$, de culoare galbenă-portocalie.

Corespunzător hexacianurilor complexe, s-au izolat şi acizii:

— $H_4[Fe(CN)_6]$ — cristale cubice, albe, cu caracter de acid tare şi proprietăţi reducătoare, greu solubile în apă;

— $H_4[Co(CN)_6]$ — cristale incolore, uşor solubile în apă.

Fierul (II), în general, formează un număr mai restrîns de combinaţii complexe, decît omologii săi, cele mai importante fiind:
trans— $[FeCl_2(diphos)_2]$, $[Fe(phen)_3]X_2$, $[Fe(CN)_2(phen)_2]$, $[Fe(CN)_5NO]^{3-}$.

În schimb, cobaltul (II) nu este întrecut de nici un alt ion metalic, în capacitatea de a forma combinaţii complexe mononucleare şi polinucleare, cu liganzi anorganici sau organici, mono- sau polidentaţi, cu structură octaedrică, tetraedrică sau plan-pătrată. Printre combinaţiile hexacoordinate se menţionează: $[Co(H_2O)_6]X_2$, $[Co(NH_3)_6]X_2$, unde X = Cl, Br, I, SCN; din grupa celor cu structură tetraedrică, derivaţii de tipul $M^I_2[CoX_4]$; X = Cl, Br, I, SCN etc; $[Co(NH_3)_4](ReO_4)_2$, $[CoBr_2(PR_3)_2]$ etc. iar dintre complecşii cu structură plan-pătrată, se remarcă: $[Co(Hdiox)_2]$, $[Co(acac)_2]$.

Nichelul (II) formează foarte multe combinaţii complexe cu structură octaedrică, tetraedrică sau plan-pătrată. De exemplu:

— complecşi cu structură octaedrică: $[Ni(NH_3)_6]X_2$; X = Cl, Br, I, NO_3; $[Ni(NH_3)_5(H_2O)]X_2$; $[Ni(en)_3]X_2$; X = Cl, Br, I, NO_3, ClO_4; $[Ni(dpy)_3]X_2$; $[Ni(phen)_3]X_2$, în general de culoare albastră sau violet;

— complecşi cu structură tetredrică: $[Ni(NH_3)_4]X_2$; X = I, NO_3, CN; $M^I_2[NiX_4]$; X = F, Cl, Br, de culoare albastră;

— complecşi cu structură plan-pătrată: $M^I_2[Ni(CN)_4]$; $[Ni(dmg)_2]$; $[Ni(acac)_2]$; $[Ni\{P(C_2H_5)_3\}_2]Br_2$; $[Ni\{As(C_2H_5)_3\}_2]I_2$ coloraţi în roşu, galben sau brun.

Starea de oxidare (III). Starea de oxidare (III) este caracteristică numai pentru fier, iar pentru cobalt exclusiv în cazul compuşilor coordinativi. Spre deosebire de fier care formează numeroase combinaţii cu stabilitate mare, cobaltul şi nichelul generează puţine combinaţii simple în starea de oxidare (III), în general puţin stabile şi cu caracter oxidant.

Oxizii de fier (III) și cobalt (III) pot fi clasificați în:

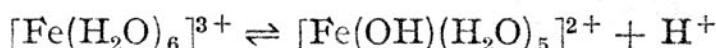
— oxizi anhidri: Fe_2O_3 — *hematita*, pulbere roșie și Co_2O_3 — pulbere cristalină neagră, greu solubile în apă. Se obțin prin calcinarea aquaoxizilor corespunzători, iar derivatul de fier se găsește în stare naturală;

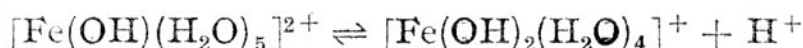
— aquaoxizi: $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ — precipitat brun-roșcat și $Co_2O_3 \cdot nH_2O$ — pulbere cristalină romboedrică, neagră, greu solubili în apă. Avînd caracter amfoter, se dizolvă în acizi minerali și în hidroxizi alcalini, în acest din urmă caz trecînd în hexahidroxocomplecși solubili de tipul: $M^I_3[Fe(OH)_6]$, care separă pulberi albe cristaline, respectiv în $M^I_3[Co(OH)_6]$, care depun cristale roșii-violet. Aquaoxidul de fier se obține prin hidroliza sau prin precipitarea cu hidroxizi alcalini din soluții apoase ce conțin ioni de fier (III), pe cînd derivatul de cobalt rezultă prin oxidarea dihidroxidului cu agenți oxidanți (H_2O_2, apă de clor etc.);

— oxizi de tip spinel: $Fe_3O_4 \sim FeO \cdot Fe_2O_3$ — *magnetit*, cristale cubice, negre, feromagnetice și $Co_3O_4 \sim CoO \cdot Co_2O_3$ — cristale octaedrice, negre, paramagnetice, greu solubile în apă și în acizi minerali;

— oxihidroxizi (aquaoxizi cu o singură moleculă de apă): $Fe_2O_3 \cdot H_2O \sim 2FeO(OH)$, care apare în natură sub mai multe modificații: $\alpha-FeO(OH)$ — *goethitul* sau *limonita*, de culoare galben-brună și $\gamma-FeO(OH)$ — *lepidocrocita*, de culoare roșie-închis pînă la brun. Cobaltul formează un singur oxihidroxid: $Co_2O_3 \cdot H_2O \sim 2CoO(OH)$ — cristale romboedrice, negre, cu caracter amfoter. În această grupă este reprezentat și nichelul, de către singurul oxid în stare de oxidare (III): $Ni_2O_3 \cdot H_2O \sim \sim 2NiO(OH)$ — cristale negre, ce pot apare în trei modificații cristaline, stratificate, instabile, cu caracter oxidant.

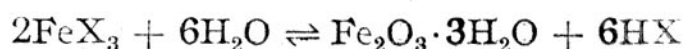
Sărurile solubile de fier (III), în soluție apoasă, conțin cationul de fier hexahidratat $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, care hidrolizează cu reacție acidă, după mai multe etape, reacția conducînd la separarea de geluri brune de $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$:


$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} \rightleftharpoons [Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+} + H^+$$


$$[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+} \rightleftharpoons [Fe(OH)_2(H_2O)_4]^+ + H^+$$

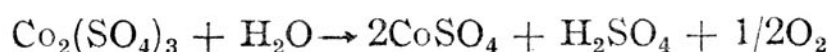
Spre deosebire de fier, care formează trihalogenuri cu toți halogenii, FeX_3 (iodura este un amestec de $2FeI_3 \cdot FeI_2$), la cobalt s-a sintetizat numai trifluorura, CoF_3, iar la nichel nu se cunoaște nici o trihalogenură.

Trifluorurile: FeF_3 — cristale verzi, greu solubile în apă și hidrolizabile, cu caracter oxidant și respectiv, CoF_3 — pulbere cafenie, care fumegă în aer umed și se descompune energic în contact cu apa, au structură analoagă cu $AlCl_3$ (intermediară între PdF_3 și ReO_3). În reacție cu fluorurile alcaline formează fluorosăruri de tip: $M^I[FeF_4]$, $M^I_3[FeF_6]$, respectiv $M^I_3[CoF_6]$; M = Na, K. Celelalte trihalogenuri de fier, triclorura, $FeCl_3$ și tribromura, $FeBr_3$, sub formă de cristale roșu-închis cu structură romboedric stratificată de tip BiI_3, foarte delicvescente, hidrolizează cu apa:


$$2FeX_3 + 6H_2O \rightleftharpoons Fe_2O_3 \cdot 3H_2O + 6HX$$

În stare de vapori, $FeCl_3$ se află dimerizată, Fe_2Cl_6. Aceste trihalogenuri separă cristalohidrați, formează halogenocomplecși de tipul $M^I[FeX_4]$,

$M^I_3[FeX_6]$, unde X = Cl, Br, iar M^I = Cs, NH_4, Tl, cunoscîndu-se chiar un acid: $H[FeCl_4]\cdot 2H_2O$, sub formă de lame brun-gălbui, delicvescente. În contact cu amoniacul gazos rezultă hexaammine $[Fe(NH_3)_6]X_3$, unde X = Cl, Br, roșii-brune, care se descompun în apă. Cobaltul (III) deși nu formează trihalogenuri cu excepția fluorurii, generează hexaammine $[Co(NH_3)_6]X_3$, colorate în galben sau roșu-brun, cu halogenii și alți liganzi monodentați: X = F, Cl, Br, I, N_3, OH, ClO_3, ClO_4, NO_2 etc., stabile chiar în soluții, cînd se conservă nelimitat, iar în mediu acid rezistă la fierbere. Dintre sărurile cu oxoacizii, se menționează sulfații: $Fe_2(SO_4)_3$ — pulbere alb-gălbuie, și cristalohidrați ai săi cu 12, 10, 9, 7, 6, 4, 3, 1 molecule de apă, puternic hidrolizabili în apă, respectiv $Co_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O$ — cristale albastru-verzui cu stabilitate redusă, care descompune apa cu degajare de oxigen:



$$Co_2(SO_4)_3 + H_2O \rightarrow 2CoSO_4 + H_2SO_4 + 1/2O_2$$

Acești sulfați generează alauni, cristale octaedrice de tip $M^IFe(SO_4)_2\cdot$ $\cdot 12H_2O$, roz-violacee și $M^ICo(SO_4)_2\cdot 12H_2O$, albăstrui, unde M = K, Rb, Cs, NH_4. În cazul fierului se cunoaște și $Fe(NO_3)_3\cdot 9H_2O$ — cristale ortorombice, violete, solubile în apă.

Fierul (III) formează numeroase combinații complexe, mai ales hexacoordinate. În afară de ammine și halogenocomplecșii amintiți, un loc important îl ocupă hexacianoferații de tip $M^I_3[Fe(CN)_6]\cdot nH_2O$, unde M = Li, Na, K, Rb, NH_4 etc. frumos colorați, cei alcalini solubili în apă. Cei mai importanți sînt: $K_3[Fe(CN)_6]$ — prisme monocline roșii-portocalii, toxici, $Fe^{II}_3[Fe^{III}(CN)_6]_2$ — albastru-intens denumit *albastrul de Turnbull* și acidul tare, $H_3[Fe(CN)_6]$ — cristale galben brune, ușor solubile în apă. De asemenea, se cunosc complecși cu liganzi polidentați cum sînt: $M^I_3[Fe(C_2O_4)_3]$, $[Fe(Hdiox)_2(OH)_2]^-$, $[Fe(acac)_3]$, $[Fe(phen)_3]^{3+}$ etc. În cazul fierului (III) se cunosc și cîteva combinații complexe tetraedrice cum sînt cele de tip $M^I[FeX_4]$, unde X = F, Cl, Br. Cobaltul (III), de asemenea, formează numeroase combinații complexe stabile, toate hexacoordinate, asemănătoare cu ale cromului (III), cu diverși liganzi anorganici sau organici, mono- sau polidentați. Dintre combinațiile clasice Werner-Miolatti se menționează: aminele de tip $[Co(NH_3)_6]X_3$ — galbene, $[Co(NH_3)_5(H_2O)]X_3$ — roz, $[CoX(NH_3)_5]X_2$, $[CoX_2(NH_3)_4]X$, $[Co(en)_3]X_3$ — — galbene, $[Co(NO_2)_2(en)_2]X$, $[Co(NCS)_2(en)_2]X$, acidocomplecși de tip $M^I_3[Co(CN)_6]$ și $M^I_3[Co(NO_2)_6]$ — gălbui, precum și numeroși complecși cu α-dioxime $[Co(Hdiox)_2(OH)_2]^-$, cu β-dicetone $[Co(acac)_2(NO_2)_2]^-$, cu tetraaminele liniare $[CoX_2(trien)]^+$, cu cele ciclice *trans*-$[CoX_2(cyclam)]^+$, cu porfirina și cu vitamina B_{12} *(cianocobalamina)*.

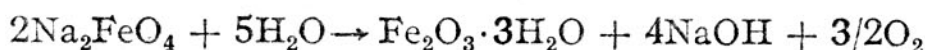
Nichelul (III) formează un număr mic de combinații complexe, printre care se numără: $[NiCl_2(en)_2]X$, unde X = NO_3, Cl, Br, ClO_4 de culoare roșie-brun închisă, $[Ni\{C_6H_4As(CH_3)_2\}_2Cl_2]Cl$ — verde și $[NiX_3\{(C_2H_5)_3P\}_2]$.

Starea de oxidare (IV). Fierul, cobaltul și nichelul pot forma un număr restrîns de combinații în starea de oxidare (IV), cu stabilitate mică și caracter oxidant. În cazul fierului se remarcă compușii în care este prezent anionul FeO_4^{4-} de tipul $M^{II}_2FeO_4$, unde M^{II} = Sr, Ba, de culoare brună și complecșii $[FeX_2(diars)_2]X_2$, unde X = Cl, Br. Cobaltul este reprezentat de dioxidul $CoO_2\cdot nH_2O$, puțin stabil, cu caracter net

bazic și proprietăți energic oxidante, de $Cs_2[CoF_6]$ izomorf cu $Cs_2[SiF_6]$, de $Ba_2[CoO_4]$ și de compușii de tip $M^I_2CoO_3$, unde $M^I = Na, K, Cs$.

Nichelul, de asemenea, poate forma nichelați de tip $M^I_2Ni^{II}[Ni^{IV}O_3]_2$, unde $M^I = Na, K$, ortoperiodați de forma M^INiIO_6, unde $M = Na, K$, roșii-purpurii și cîteva combinații complexe cum sînt cele de tip $M^I_2[NiF_6]$, unde $M = K, Rb, Cs$, de culoare roșie, instabile în aer și hidrolizabile în contact cu apa, cînd degajă oxigen, și cele de tip $[NiX_2\{C_6H_4As(CH_3)_2\}_2](ClO_4)_2$, unde $X = Cl, Br$, de culoare albastră-verzuie.

Starea de oxidare (VI). Fierul este singurul element din triadă care poate realiza compuși în starea de oxidare (VI), în care este prezent anionul FeO_4^{2-}, de tipul $M^I_2FeO_4$; $M^I = Na, K$, de culoare roșie-purpurie, cu caracter puternic oxidant în mediu acid, instabili în prezența apei, cînd degajă oxigen :



$$2Na_2FeO_4 + 5H_2O \rightarrow Fe_2O_3 \cdot 3H_2O + 4NaOH + 3/2O_2$$

Complecși organometalici. Metalele din triada fierului formează derivați organometalici, în care ele formal, se află în stări de oxidare joase: (0), (—I), (+I), cum sînt metalcarbonilii și derivații de substituție cu liganzi organici, precum și complecșii π-olefinici, alilici, ciclopentadienilici etc. Dintre aceștia se menționează :

— *metalcarbonili și derivați mononucleari :* $Fe(CO)_5$, $Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_4^{2-}$, $Co(CO)_4^-$, $Co(CO)_3^{3-}$, $HFe(CO)_5^+$, $L_2HFe(CO)_3^+$, $Co(CO)_4L^+$, $L_2Co(CO)_3^+$, $Fe(CO)_5X$, $Fe(CO)_4X_2$, $Co(CO)_4I_2$, $HCo(CO)_4$;

— *metalcarbonili și derivați dinucleari :* $Fe_2(CO)_9$, $Co_2(CO)_8$, $CoMn(CO)_9$, $CoRe(CO)_9$, $Fe_2(CO)_8^{2-}$, $Ni_2(CO)_6^{2-}$, $Fe_2(CO)_8I_2$, $H_2Ni_2(CO)_6$, $H_2Fe_2(CO)_8$;

— *metalcarbonili și derivați trinucleari :* $Fe_3(CO)_{12}$, $FeRu_2(CO)_{12}$, $FeMn_2(CO)_{14}$, $FeRe_2(CO)_{14}$, $Fe_3(CO)_{11}^{2-}$, $Co_3(CO)_{10}^-$, $Ni_3(CO)_8^{2-}$, $H_2Fe_3(CO)_{11}$;

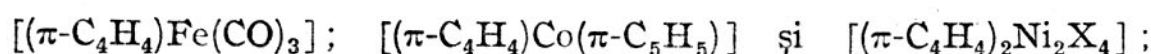
— *metalcarbonili și derivați tetranucleari :* $Co_4(CO)_{12}$, $Co_2Rh_2(CO)_{12}$, $Co_3Rh(CO)_{15}$, $Fe_4(CO)_{13}^{2-}$, $H_2Fe_4(CO)_{13}$, $H_2Ni_4(CO)_9$;

— *metalcarbonili și derivați hexanucleari :* $Co_6(CO)_{16}$, $Fe_4Re_2(CO)_{24}$, $Co_6(CO)_{13}^{2-}$, $Co_6(CO)_{14}^{4-}$, $Ni_6(CO)_{18}^{2-}$ (v. metalcarbonili și derivați) ;

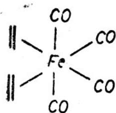
— *complecși π-olefinici.* Fierul formează cu olefinele monodentate complecși de tipul $[(\pi\text{-}C_2H_4)_2Fe(CO)_4]$ și $[(\pi\text{-}C_2H_4)Fe(CO)_2(\pi\text{-}C_5H_5)]$ (fig. 11.12), iar nichelul un complex difosfinoetilenic al nichelului (0) cu etilena: $[(Ph_3P)_2Ni(\pi\text{-}C_2H_4)]$. Cu olefinele bidentate s-au sintetizat complecșii: $[(\text{Ciclooctadiena})Fe(CO)_3]$, $[(\text{Ciclooctadiena})Co(\pi\text{-}C_5H_5)]$ precum și $[(\text{Ciclooctadienă})_2Ni)]$ (fig. 11.13) ;

— *complecși π-alilici :* $[(\pi\text{-}C_3H_5)_3M]$; $M = Fe, Co$; $[(\pi\text{-}C_3H_5)_2Ni]$; $[(\pi\text{-}C_3H_5)M(CO)_3]$ și $[(\pi\text{-}C_3H_5)M(\pi\text{-}C_5H_5)]$; $M = Fe, Co, Ni$ și $[(\pi\text{-}C_3H_5)Fe(CO)_3X]$ (fig. 11.14) ;

— *complecși cu diene.* Butadiena formează cu carbonilii de fier complecșii: $[(\pi\text{-}C_4H_6)Fe(CO)_3]$ și $[(\pi\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2(\pi\text{-}C_4H_6)]$, iar cu cei de cobalt, complecșii: $[(\pi\text{-}C_5H_5)Co(\pi\text{-}C_4H_6)]$ și $[(\pi\text{-}C_4H_6)_2Co_2(CO)_4]$ (fig. 11.15). Dintre complecșii cu ciclobutadienele, se menționează :



$$[(\pi\text{-}C_4H_4)Fe(CO)_3] \; ; \quad [(\pi\text{-}C_4H_4)Co(\pi\text{-}C_5H_5)] \quad \text{și} \quad [(\pi\text{-}C_4H_4)_2Ni_2X_4] \; ;$$



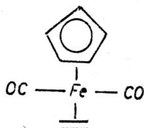
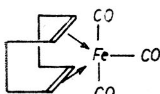
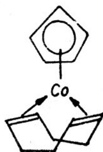


Fig. 11.12. Complecşi π-olefinici ai fierului:
a — $[(\pi\text{-}C_2H_4)_2Fe(CO)_4]$;
b — $[(\pi\text{-}C_2H_4)Fe(CO)_2(\pi\text{-}C_5H_5)]$.





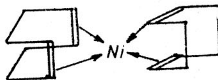
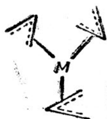
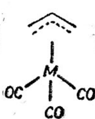
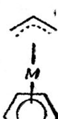


Fig. 11.13. Complecşi ai metalelor din triada fierului cu olefine bidentate:
a — [(ciclooctadienă)$Fe(CO)_3$]; b — [(ciclooctadienă)$Co(\pi\text{-}C_5H_5)$]; c — [(ciclooctadienă)$_2$Ni]









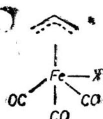
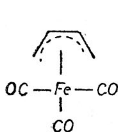
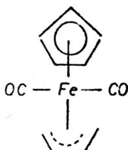
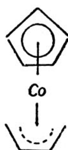
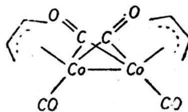


Fig. 11.14. Complecşi π-alilici ai metalelor din triada fierului:
a — $[(\pi\text{-}C_3H_5)_3M]$; M = Fe, Co; b — $[(\pi\text{-}C_3H_5)_2Ni)]$; c — $[(\pi\text{-}C_3H_5)M(CO)_3]$; M = Fe, Co;
d — $[(\pi\text{-}C_3H_5)M(\pi\text{-}C_5H_5)]$; M = Fe, Co; e — $[(\pi\text{-}C_3H_5)Fe(CO)_3X]$.









a b c d

Fig. 11.15. Complecşi ai fierului şi cobaltului cu diene:
a — $[(\pi\text{-}C_4H_6)Fe(CO)_3]$; b — $[(\pi\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2(\pi\text{-}C_4H_6)]$; c — $[(\pi\text{-}C_5H_5)Co(\pi\text{-}C_4H_6)]$; d — $[(\pi\text{-}C_4H_6)_2Co_2(CO)_4]$.

— *complecşi π-ciclopentadienilici*. Fierul, cobaltul şi nichelul reacţionează cu ciclopentadiena, dînd combinaţii cu caracter aromatic şi structură de tip „sandwich", foarte stabile, denumite *ferocen* $[(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe]$; *cobaltocen* $[(\pi\text{-}C_5H_5)_2Co]$; respectiv *nicheloceu* $[(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ni]$ (fig. 11.16) şi complecşi micşti cu alţi liganzi organici, cum ar fi benzenul, ciclohexadienilul etc. De exemplu: $[(\pi\text{-}C_5H_5)M(\pi\text{-}C_6H_6)]^+$, unde M = Fe, Co; $[(\pi\text{-}C_5H_5)Fe(\pi\text{-}C_6H_7)]$ (fig. 11.17);

— *complecşi π-carboranici*. Fierul şi cobaltul formează, cu liganzi carboranici, complecşi π deosebiţi de interesanţi, cum sînt: $(\pi\text{-}1,2\text{-}C_2B_9H_{11})_2Fe^-$ şi $(\pi\text{-}1,2\text{-}C_2B_9H_{11}Fe(\pi\text{-}C_5H_5)$ (fig. 11.18), precum şi complecşii: $C_2B_9H_{11})Co(C_2B_8H_{10})Co(C_2B_9H_{11})^{2-}$ şi $(\pi\text{-}1,2\text{-}C_2B_7H_9)_2Co$ (fig. 11.19).

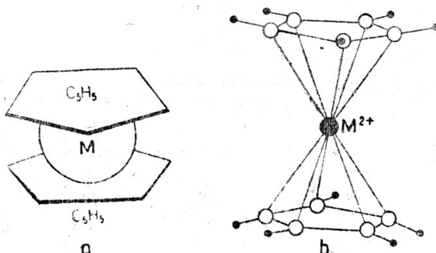


Fig. 11.16. Complecşi π-ciclopentadienilici ai metalelor din triada fierului:

a — structura „sandwich" de tip $[(\pi\text{-}C_5H_5)_2M]$; M = Fe, Co, Ni; *b* — localizarea atomilor componenţi într-o reţea de acest tip.

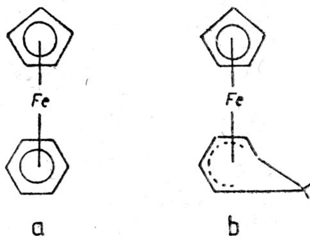


Fig. 11.17. Complecşi micşti ai metalelor din triada fierului cu alţi liganzi organici:

a — complecşi de fier şi cobalt cu benzenul: $[(\pi\text{-}C_5H_5)M(C_6H_6)]$; M = Fe, Co; *b* — complexul fierului cu ciclohexadienilul: $[(\pi\text{-}C_5H_5)Fe(\pi\text{-}C_6H_7)]$.

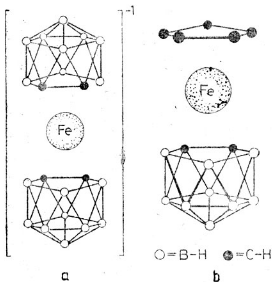


Fig. 11.18. Complecşi π-carboranici ai fierului:
a — $[(\pi\text{-}1,2\text{-}C_2B_9H_{11})_2Fe]$;
b — $[(\pi\text{-}1,2\text{-}C_2B_9H_{11})Fe(\pi\text{-}C_5H_5)]$.

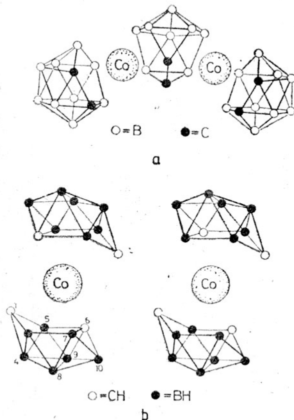


Fig. 11.19. Complecşi π-carboranici ai cobaltului:
a — $(C_2B_9H_{11})Co(C_2B_8H_{10})Co(C_2B_9H_{11})^{2-}$;
₇) — q'[-u2-$C_2BH_9)_2Co$.

11.11. Combinaţiile metalelor platinice

Familia platinei este constituită din şase metale tranziţionale situate în seriile $4d$ şi $5d$, alcătuind în grupa VIIIB două triade: triada paladiului şi triada platinei. Structura învelişurilor electronice exterioare ale acestor elemente este:

Triada paladiului:	Ru	Rh	Pd
	$4d^75s^1$	$4d^85s^1$	$4d^{10}5s^0$
Triada platinei:	Os	Ir	Pt
	$5d^66s^2$	$5d^76s^2$	$5d^96s^1$

După cum se observă, dintre metalele platinice, numai osmiul şi iridiu prezintă structuri electronice exterioare normale, la celelalte element înregistrîndu-se abateri în succesiunea ocupării cu electroni a orbitalilor d Ca urmare, la ruteniu, rodiu şi platină sînt afectaţi şi orbitalii s cei ma exteriori, în sensul că nu sînt ocupaţi decît cu cîte un singur electron ar în cazul paladiului, nivelul $5s$ nu conţine nici un electron.

O caracteristică a elementelor platinice este marea lor capacitate de a forma combinaţii în stări de oxidare foarte variate, cuprinse între (—I) şi (VI), în cazul ruteniului şi osmiului fiind atinsă chiar starea de oxidare maximă (VIII).

Pentru diada ruteniu-osmiu este caracteristică starea de oxidare (IV), pentru rodiu-iridiu (I), (III) şi (IV), iar pentru diada paladiu-platină (II), compuşii lor fiind similari cu cei de nichel (II). Pentru această diadă este frecventă şi starea de oxidare (IV), complecşii de platină (IV) fiind mai stabili decît cei de paladiu (IV).

Starea de oxidare (II). Cu excepţia paladiului şi platinei, celelalte elemente platinice formează un număr redus de combinaţii în această stare de oxidare, în general cu stabilitate mică şi de culoare închisă. Cele mai reprezentative sînt: $Ru(OH)_2$ — un precipitat brun puţin stabil, care se oxidează uşor trecînd în $Ru(OH)_3$ negru, oxizii OsO şi RuO — pulberi de culoare brun-neagră, greu solubile în apă şi acizi, dihalogenurile, MX_2 (unde X = Cl, Br, I) — pulberi de culoare brun-închisă sau verzuie (OsI_2, $IrCl_2$), în general greu solubile în apă, acizi şi hidroxizi alcalini, care la încălzire se descompun în elemente şi sulfurile: RuS, OsS, RhS, IrS, substanţe solide de culoare cenuşiu-închisă, greu solubile în apă şi acizi. Printre compuşii coordinativi se remarcă hexacianurile: $K_4[Ru(CN)_6]\cdot 3H_2O$ — cristale incolore puţin solubile în apă, $K_4[Os(CN)_6]\cdot 3H_2O$ — cristale monocline galbene, $K_4[Rh(CN)_6]$ şi $K_4[Ir(CN)_6]$ precum şi $[RuCl_2(PPh_3)_3]$, $[Ru(NH_3)_6]X_2$, $[Ru(dpy)_2]Cl_2$, $[RuSO_2(NH_3)_5]Cl_2$, $[RhPy_6]Cl_2$, $[Rh\{As(C_2H_5)_3\}_4]Cl_2$ şi altele.

Paladiul (II) şi platina (II) formează cele mai numeroase şi stabile combinaţii. Printre acestea se numără *oxizii* PdO şi PtO — pulberi cristaline negre, PdO fiind cel mai stabil oxid al paladiului şi avînd caracter oxidant, *hidroxizii* $Pd(OH)_2$ — pulbere roşie-brună cu caracter slab oxidant şi $Pt(OH)_2$ — pulbere neagră, greu solubilă în apă, solubile în

acizi și *dihalogenurile* PdX_2 (unde X = F, Cl, Br, I), de culoare brună sau roșie respectiv PtX_2 (unde X = F, Cl, Br, I), colorate de la galben-verzui (PtF_2) la verde brun sau negru (PtI_2). În general, dihalogenurile sînt puțin solubile în apă, cu excepția $PdCl_2$ și $PtBr_2$, ușor solubile în hidracizi și halogenuri alcaline cu formare de acidocomplecși de tipul $H_2[MX_4]$ respectiv $M^I_2[MX_4]$, iar cu hidroxidul de amoniu generează tetraammine de tipul $[M(NH_3)_4]X_2$. La încălzire se descompun în elemente.

Diclorura de paladiu $(PdCl_2)_n$ — cristale rombice, descrisă pînă în prezent ca o substanță cu structură catenară constituită din lanțuri duble în care sînt prezente punți de clor, recent s-a stabilit a avea o structură de tip cluster, $PdCl_2$ și $PtCl_2$, în realitate fiind hexameri—Pd_6Cl_{12} respectiv Pt_6Cl_{12}. În particular, diclorura de paladiu — cristale roșii, delicvescente, absoarbe monoxidul de carbon trecînd în $[Pd(CO)Cl_2]_2$ — brun.

Compușii coordinativi de paladiu (II) și platină (II) au structură plan-pătrată *(dsp^2)* cu configurația electronică d^8, fiind diamagnetici. Cei mai importanți aparțin clasei acidosărurilor de tip $M^I_2[MX_4]$, unde M = Pd, Pt; X = Cl, Br, I, CN, SCN, NO_2 și din clasa amminelor de tip $[M(NH_3)_4]X_2$ și a derivaților de tip $[MX_2(NH_3)_4]$, unde X = Cl, Br, I, OH, NO_2.

În cercetările de studiere și fundamentare a compușilor coordinativi, un rol important l-au jucat combinațiile complexe de platină (II), printre care se numără: $K_2[PtCl_4]$, $(NH_4)_2[PtCl_4]$, $H_2[Pt(CN)_4]\cdot5H_2O$ — cristale roșii, $K_2[Pt(CN)_4]\cdot3H_2O$ — cristale galbene, $K_2[Pt(NO_2)_4]\cdot2H_2O$ — cristale incolore, $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ — *baza I a lui Reiset, sărurile portocalii ale lui Cossa* de tip $M^I[PtCl_3(NH_3)]$, *sarea lui Cleve* $[PtCl(NH_3)_3]$, *sarea lui Peyrone cis*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$ — cristale galbene intens, *trans*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$ — *baza II a lui Reiset*, cristale galben-deschis și altele. Soluțiile lor, ca și ale halogenurilor, se reduc cu ușurință cu diferiți agenți chimici, chiar la rece, separînd metalul respectiv.

Starea de oxidare (III) este caracteristică pentru rodiu și iridiu, celelalte elemente platinice formînd un număr redus de compuși. Ruteniul, cu excepția hidroxidului $Ru(OH)_3$, a trihalogenurilor RuX_3 (X = F, Cl, Br, I) și a sulfurii Ru_2S_3, de culoare brun-neagră și stabilitate redusă, formează numeroși complecși stabili. Printre aceștia se află acidosărurile de tip: $M^I[RuX_4]$; $M^I_2[RuX_5]$; $M^I_2[RuX_5(H_2O)]$, $M^I_2[RuX_5(NO)]$, $M^I_3[RuX_6]$, unde X = F, Cl, Br, I, iar M^I = Na, K, NH_4; $K_3[Ru(C_2O_4)_3]$, amminele $[Ru(NH_3)_6]X_3$, $[RuX(NH_3)_5]X_2$, $[RuX_2(NH_3)_4]X$, $[RuX_3(NH_3)_3]$, precum și complecșii cu etilendiamina $[Ru(en)_3]X_3$, acetilacetona $[Ru(acac)_3]X_3$, de culoare roșie sau portocalie, $[RuCl(OH)(NH_3)_4]Cl$ — numit *roșu de ruteniu*, folosit ca indicator redox.

Osmiul (III) generează un număr mic de compuși, toți de culoare închisă, cum sînt: Os_2O_3 — pulbere brun-închisă, $(OsCl_3)_n$ — cristale brune higroscopice, ușor solubile în apă, $Os(NO_3)_3$ și complecșii: $K_3[OsCl_6]$, $K_2[Os(NO_2)_5]$, $K_2[OsCl_5(NO)]$, $[Os(dipy)_3]^{3+}$.

Rodiul și iridiul formează numeroase combinații simple și complexe stabile, de culoare închisă (verde-roșie-brună la rodiu și albastră-verde la iridiu), starea de oxidare (III) fiind caracteristică pentru aceste elemente. Printre combinațiile reprezentative se numără: oxizii (Rh_2O_3 — verde, Ir_2O_3 — albastru-închis), hidroxizii ($Rh(OH)_3$ — galben gelatinos, $Ir(OH)_3$

— verde-măsliniu), trihalogenurile RhX_3; X = F, Cl, Br, colorate de la roşu la brun, IrX_3 (X = F, Cl, Br, I) — verzi-măslinii, sulfaţii: $Rh_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$, $Ir_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$, alaunii: $M^IRh(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $M^IIr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, unde M = K, Rb, Cs, NH_4 şi sulfurile: Rh_2S_3, Ir_2S_3.

Dintre combinaţiile complexe, cele mai importante sînt: amminele şi acidosărurile de tipul: $[M(NH_3)_6]X_3$, $[M(H_2O)(NH_3)_5]X_3$, $[MX_3(NH_3)_3]$, unde X = Cl, Br; $[MX(NH_3)_5]X_2$, unde X = Cl, Br, I; $[M(en)_3]X_3$, $M^I_3[MX_6]$, unde X = Cl, NO_2, CN şi altele, în toate cazurile M = Rh, Ir. De altfel, combinaţiile complexe ale iridiului (III) sînt cele mai stabile combinaţii complexe ale acestui element.

Paladiul şi platina în starea de oxidare (III) formează un număr mic de combinaţii cu stabilitate redusă. Printre combinaţiile simple se menţionează: oxizii $Pd_2O_3 \cdot nH_2O$ — pulbere brun-roşcată care explodează la încălzire şi $Pt_2O_3 \cdot nH_2O$ — precipitat brun-închis, trifluorura de paladiu, PdF_3 — cristale negre, higroscopice, cu caracter oxidant, singura trihalogenură cunoscută la paladiu şi trihalogenurile de platină PtX_3, unde X = F, Cl, Br, I, de culoare verde-închisă. Dintre combinaţiile complexe se menţionează $M^I_2[PdCl_5]$, unde M^I = H, Rb, Cs; $K_2[PtCl_5]$ şi $K[PtCl_4]$.

Starea de oxidare (IV). Pentru aproape toate metalele platinice starea de oxidare (IV) este caracteristică. Dintre ele se remarcă ruteniul şi osmiul care formează numeroase combinaţii simple şi complexe stabile în această stare de oxidare. Printre combinaţiile simple se menţionează: dioxizii RuO_2 şi OsO_2 — pulberi de culoare albastră cu structură pătratică de tipul rutil, greu solubile în apă şi acizi, dihidraţii $MO_2 \cdot 2H_2O$, obţinuţi prin precipitare şi tetrahalogenurile RuF_4, $RuCl_4$, de culoare brună, covalente, respectiv OsX_4 (X = F, Cl, Br, I), de culoare brună sau brun-roşie, care se descompun cu apa, separînd $OsO_2 \cdot 2H_2O$, iar în contact cu halogenuri alcaline formează acidocomplecşi de tipul $M^I_2[OsX_6]$, unde X = Cl, Br; M^I = Na, K, NH_4. Se cunosc şi disulfuri, RuS_2, OsS_2, de culoare neagră-cenuşie, greu solubile în apă şi acizi, solubile în topituri alcaline. Dintre combinaţiile complexe se menţionează: $K_2[RuX_6]$, unde X = F, Cl; $M^I_2[OsX_6]$, unde X = F, Cl, Br; $M^I_2[Ru(C_2O_4)_3]$, $[OsX_2(diars)_2]^{2+}$, $M^I_4[Cl_5Ru-O-RuCl_5]$ şi altele.

Spre deosebire de rodiu care formează puţine combinaţii în starea de oxidare (IV), la iridiu se cunosc numeroase combinaţii, la ambele elemente fiind stabile. Printre compuşii de rodiu (IV) cei mai importanţi sînt: RhO_2 — negru, $RhO_2 \cdot H_2O$ — verde-măsliniu, puţin solubil în apă, dar solubil în acizi şi hidroxizi alcalini, singura tetrahalogenură de rodiu, RhF_4 — roşie-brună, care sublimează la 500°C, şi complexul $K_2[RhF_6]$.

Dintre combinaţiile iridiului (IV) se menţioneazăl IrO_2 — tetragonal (tip rutil), cristale negre, greu solubile în apă şi acizi, $IrO_2 \cdot 2H_2O$ — precipitat albastru, rezultat prin tratarea sărurilor solubile în hidroxizi alcalini, solubil în hidracizi, cu formare de acidocomplecşi: $H_2[IrCl_6]$, $H_2[IrBr_6]$, tetrahalogenurile IrX_4: (X = F, Cl, Br, I), care spre deosebire de IrF_4 — lichid galben-uleios ce se descompune în aer şi cu apa hidrolizează, celelalte sînt substanţe cristaline brun-negre, higroscopice, hidrolizabile cu apa cu excepţia IrI_4, greu solubilă în apă. Iridiul formează şi o disulfură — IrS_2, brună, greu solubilă în apă. Combinaţiile complexe mai

importante sînt de tipul: $M^I_3[IrX_6]$, $X = F$, Cl, Br; $M^I_2[Ir(C_2O_4)_3]$, unde $M^I = Na$, K, NH_4 și $[IrCl_2(NH_3)_4]Cl_2$. În particular, $(NH_4)_2[IrCl_6]$ se prezintă sub formă de cristale octaedrice de culoare roșie-închisă, solubile în apă fierbinte.

Pentru diada paladiu-platină, alături de starea de oxidare (II) caracteristică este frecventă și starea de oxidare (IV). Paladiul (IV) formează combinații mai stabile ca cele de paladiu (II), cu caracter oxidant și tendință de a trece în paladiu (II). Cele mai reprezentative combinații în această stare de oxidare sînt: $PdO_2 \cdot 2H_2O$ — precipitat roșu-închis, solubil în acizi diluați și hidroxizi alcalini concentrați, cu caracter oxidant și PdS_2 — cristale brun-închise. La paladiu (IV) tendința de a forma combinații complexe este așa de mare încît nici nu se cunosc tetrahalogenuri simple. În schimb, el generează acidocomplecși de tipul $H_2[PdX_6]$, $M^I_2[PdCl_6]$, $M^I_2[PdBr_6]$ și hexaamminele de tipul $[Pd(NH_3)_6]X_4$, unde $X =$ = Cl, Br, iar $M^I = K$, Rb, Cs — cristale octaedrice roșii, greu solubile în apă, care la fierbere trec în $M^I_2[PdX_4]$.

Platina (IV) formează combinații numeroase și stabile, complecșii de platină (IV) fiind mai stabili decît cei de paladiu (IV). Printre combinațiile de bază ale platinei în starea de oxidare (IV) se află: $PtO_2 \cdot 3H_2O$ — pulbere galbenă cu caracter amfoter, greu solubilă în apă, solubilă în acid clorhidric cu formare de $H_2[PtCl_6]$, tetrahalogenurile PtX_4; $X = F$, Cl, Br, I, colorate de la galben-roșietic la brun-roșietic, solubile în apă, cu excepția PtF_4 care hidrolizează, instabile la încălzire, cînd se descompun în elemente, iar cu halogenurile alcaline formează acidocomplecși de tipul $M^I_2[PtX_6]$, unde $X = Cl$, Br, I. Se cunoaște PtS_2 — pulbere brun-neagră, greu solubilă în apă, solubilă în acid azotic concentrat, apă regală și polisulfură alcalină și $Pt(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ — cristale galbene, solubile în apă. Dintre combinațiile complexe cele mai importante sînt din clasa acidocomplecșilor de tipul $H_2[PtX_6]$, unde $X = Cl$, Br, I, OH și de tipul $M^I_2[PtX_6]$, unde $X = Cl$, Br, I, CN, SCN, OH, iar $M^I = Na$, K, Rb, Cs, Li, NH_4, Ag.

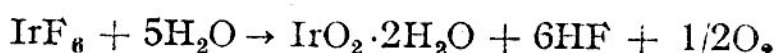
În particular, rețin atenția: acidul hexacloroplatinic, $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$ — cristale roșii-brune, delicvescente, ușor solubile în apă, alcooli și eter, $Na_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$ — cristale roșii-portocalii, ușor solubile în apă și sărurile analoage de potasiu și amoniu — cristale galbene, precum și $H_2[Pt(OH)_6]$ și sărurile de tipul $M^I_2[Pt(OH)_6]$, de asemenea cristale galbene. O altă clasă importantă este cea a amminelor și derivaților lor, dintre care se menționează: $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$, $[PtCl(NH_3)_5]Cl_3$, $[PtCl_2(NH_3)_4]Cl_2$ etc.

Starea de oxidare (V) nu este caracteristică pentru elementele platinice, iar rodiul și paladiul nici nu formează compuși în această stare de oxidare. Printre puținele combinații cunoscute se evidențiază pentafluorurile de ruteniu și osmiu (RuF_5, OsF_5), nestabile în contact cu apa, capabile să genereze fluorocomplecși în prezența sărurilor alcaline: $Na[RuF_6]$ și $Cs[OsF_6]$.

Starea de oxidare (VI), absentă în cazul paladiului, se înscrie cu cîteva serii de compuși în cazul celorlalte elemente platinice și anume:

— hexafluorurile RuF_6, OsF_6, IrF_6 și PtF_6 — cristale colorate în

galben sau roșu (PtF_6), cu puncte de topire joase (34,5°C la OsF_6 și 56,7°C la PtF_6), puternic hidrolizabile în contact cu apa, de exemplu:



$$IrF_6 + 5H_2O \rightarrow IrO_2 \cdot 2H_2O + 6HF + 1/2O_2$$

— compușii oxigenați: *rutenații* $M^I_2RuO_4$; (M = K, Rb) — cristale tetraedrice, verzi-închise, solubile în apă și *osmiații* $M^I_2OsO_4$ — cristale octaedrice, violete, care rezultă prin topirea alcalino-oxidantă a dioxizilor corespunzători:



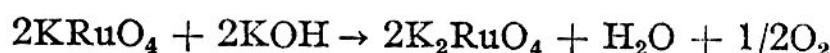
$$MO_2 + 2KOH + KNO_3 = K_2MO_4 + KNO_2 + H_2O,$$

unde M = Ru, Os.

De la ei se cunosc și derivații complecși de tipul: $M^I_2[RuO_2Cl_4]$; M^I = K, Rb; $M^I_2[OsO_2Cl_4]$; $K_2[OsO_2(NO_2)_4]$; $[OsO_2(NH_3)_4]Cl_2$ și $K_2[OsO_2(OH)_4]$.

În cazul iridiului (VI) s-au sintetizat trioxidul IrO_3, oxifluorura $IrOF_4$ și trisulfura IrS_3 — pulbere cenușie, greu solubilă în acizi, iar în cazul platinei (VI) s-a obținut trioxidul hidratat, $3PtO_3 \cdot H_2O$ — pulbere roșie-brună, solubilă în acizi, puțin stabilă, care se descompune în PtO_2 și oxigen.

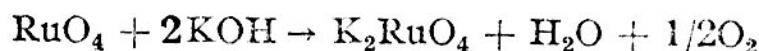
Starea de oxidare (VII). Dintre elementele platinice numai ruteniul și osmiul formează compuși în starea de oxidare (VII). La ruteniu se cunosc perrutenații de tip $M^I[RuO_4]$; M = K, Na, cristale tetragonale negre asemănătoare cu permanganații și perrenații. La cald, se descompun cu degajare de oxigen, analog cu permanganații, iar cu hidroxizii alcalini trec în rutenați, cu degajare de oxigen.



$$2KRuO_4 + 2KOH \rightarrow 2K_2RuO_4 + H_2O + 1/2O_2$$

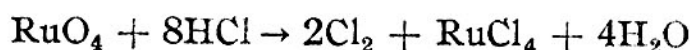
Osmiul formează oxifluorura $OsOF_5$.

Starea de oxidare (VIII). Singurele elemente platinice care ating starea de oxidare (VIII) sînt ruteniul și osmiul. În cazul ruteniului se cunoaște tetraoxidul, RuO_4 — cristale romboedrice galben-aurii, p.t. 25,5°C, care la cald se descompun cu explozie în RuO_2 și oxigen, iar cu hidroxizii alcalini trec în rutenați:



$$RuO_4 + 2KOH \rightarrow K_2RuO_4 + H_2O + 1/2O_2$$

Solubil în apă, RuO_4 are miros de ozon, este toxic, reacționează exploziv cu alcoolul și oxidează acidul clorhidric la clor:



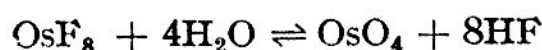
$$RuO_4 + 8HCl \rightarrow 2Cl_2 + RuCl_4 + 4H_2O$$

Osmiul poate forma un număr mai mare de compuși în starea de oxidare (VIII). Cel mai important este tetraoxidul, OsO_4 — cristale de culoare galben-închis, p.t. 42°C, foarte volatile, fapt pentru care se purifică prin distilare, cu miros de ridichi alterate, toxic, solubil în apă, alcool, soluția avînd caracter acid. Este un oxidant energic al acidului clorhidric:



$$OsO_4 + 8HCl \rightarrow 2Cl_2 + OsCl_4 + 4H_2O$$

Singura octahalogenură cunoscută la metale este OsF_8 — cristale galbene, p.t. 34,4°C, oxidant, atacă pielea și hidrolizează cu apa:

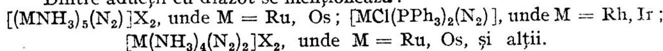


$$OsF_8 + 4H_2O \rightleftharpoons OsO_4 + 8HF$$

Osmiul mai generează tetrasulfura OsS_4 — precipitat brun-închis, solubil în acid azotic diluat și complecși de tipul $M^I_2[OsO_4(OH)_2]$ și $M^I[OsO_3F_3]$.

Aducți cu oxigen și azot. Metalele platinice se remarcă și prin capacitatea de a forma numeroși aducți cu oxigenul și azotul. Reactivitatea față de oxigen crește în ordinea: Os(0) > Ru(0); Ir(0) > Rh(I). Aducții cu dioxigen sînt complecși micști care conțin liganzi π-donori puternici și liganzi polarizabili. În general, ei sînt de tipul $[M(PPh_3)_2(CO)_2(O_2)]$, unde M = Ru, Os; $[Rh(PPh_3)_3(O_2)]$; $[Ir(PPh_3)_2(CO)X(O_2)]$; $[M(PPh_3)_2(O_2)]$, unde M = Pd, Pt.

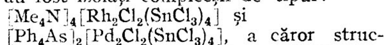
Dintre aducții cu diazot se menționează:



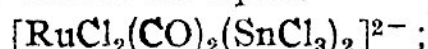
$[(MNH_3)_5(N_2)]X_2$, unde M = Ru, Os; $[MCl(PPh_3)_2(N_2)]$, unde M = Rh, Ir; $[M(NH_3)_4(N_2)_2]X_2$, unde M = Ru, Os, și alții.

Complecși cu legături metal—metal. Unele metale platinice pot forma clusteri heteronucleari care conțin legături covalente π, respectiv $d_\pi - d_\pi$ între metale. Speciile cu astfel de legături se obțin prin tratarea, de exemplu, a $PtCl_2$ cu $SnCl_2$ și fosfine, cînd rezultă, în funcție de condițiile de sinteză, compuși cum sînt: $[(C_6H_5)_3PCH_3]_3[Pt(SnCl_3)_5]$; $[(C_6H_5)_3PCH_3]_2[PtCl_2(SnCl_3)_2]$; $[(C_6H_5)_3P]_2[Pt(SnCl_3)_2]$; $[(C_6H_5)_3P]_2[PtCl(SnCl_3)]$.

Un caz interesant de cluster cu structură de bipiramidă trigonală îl constituie complexul platină-staniu cu 1,5—ciclooctadienă: $[(1,5\text{-}C_8H_{12})_3Pt_3(SnCl_3)_2]$, în care atomii de platină se găsesc în plan ecuatorial, iar atomii de staniu în vîrfuri (fig. 11.20). Complecși asemănători formează și ruteniul (III), rodiul (III), paladiul (II) și iridiul (III) cu fosfine, arsine și diene. La rodiu și paladiu au fost izolați complecșii de tipul:



$[Me_4N]_4[Rh_2Cl_2(SnCl_3)_4]$ și $[Ph_4As]_2[Pd_2Cl_2(SnCl_3)_4]$, a căror structuri sînt prezentate în figura 11.21, care se deosebesc prin aceea, că la compusul cu paladiu există și legături Pd-Pd, alături de legăturile Pd-Sn. În cazul iridiului se obține $[Ir_2Cl_6(SnCl_3)_4]^{4-}$, anion cu structură analoagă cu a celui din complexul cu rodiu. Ruteniul și rodiul mai formează anioni de tipul:



$[RuCl_2(CO)_2(SnCl_3)_2]^{2-}$; $[RhCl_2(CO)(SnCl_3)]^{2-}$, iar iridiul și rodiul pot da și complecși cu diene de tipul

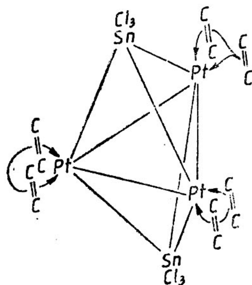


Fig. 11.20. Complexul de platină și staniu cu 1,5-ciclooctadiena: $[(1,5\text{-}C_8H_{12})_3Pt_3(SnCl_3)_2]$.

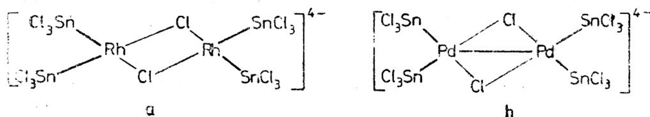


Fig. 11.21. Complecşi ai rodiului şi paladiului cu staniu: *a* — $[Rh_2Cl_2(SnCl_3)_4]^{4-}$; *b* — $[Pd_2Cl_2(SnCl_3)_4]^{4-}$.

$[(\text{dienă})_2M(SnCl_3)]$; $[(\text{dienă})_2L_2M(SnCl_3)]$, unde M = Rh, Ir, iar dienă = norbornadienă,1,5-octadienă; L = PPh_3, $AsPh_3$, $SbPh_3$.

Complecşi în stări de oxidare joase. Metalele platinice, în special rodiul şi osmiul, formează numeroase combinaţii metalcarbonilice, anioni şi cationi metalcarbonilici, hidruri şi halogenuri metalcarbonilice (v. metalcarbonili şi derivaţi). Dintre aceştia se menţionează:

— *compuşi mononucleari:* $Ru(CO)_5$, $Os(CO)_5$, $[Pt(CO)_4]_n$, $Pd(CO)_n$ şi $Pt(CO)_n$, unde $n = 1-4$, extrem de nestabili; $Ru(CO)_4^{2-}$, $Rh(CO)_3^-$, $Rh(CO)_4^-$, $Os(CO)_4^{2-}$, $Ir(CO)_3^{3-}$, $HRh(CO)_4$, $H_2Ru(CO)_4$, $H_2Os(CO)_4$, $Ru(CO)_4X_2$, $Ru(CO)_2Cl_2$, $[Rh(CO)_2X]_2$, $[Pd(CO)X_2]_2$, $Ir(CO)_3X$, $Pt(CO)_2X_2$, $[Pt(CO)X_2]_2$, $Os(CO)_4X_2$, $[Ru(CO)_2Cl_2]_2$, $Os(CO)_3Cl_2$, $Pt(CO)_2Cl_2$;

— *compuşi dinucleari:* $Ru_2(CO)_9$, $Os_2(CO)_9$, $Rh_2(CO)_8$, $Ir_2(CO)_8$, $H_2Os_2(CO)_8$, $Ru_2(CO)_6X_4$, $Os_2(CO)_{12}X_6$, $Os_2(CO)_8X_2$;

— *compuşi trinucleari:* $Ru_3(CO)_{12}$, $Os_3(CO)_{12}$, $RuMn_2(CO)_{14}$, $Ru_2Fe(CO)_{12}$ $OsRe_2(CO)_{14}$, $OsRu_2(CO)_{12}$, $Ru_3(CO)_{11}^{2-}$, $Os_3(CO)_{11}^{2-}$, $[Pt_3(CO)_6^{2-}]_n$, $H_2Os_3(CO)_{10}$, $H_2Os_3(CO)_{12}$, $HRu_3(CO)_{12}^+$, $HOs_3(CO)_{12}^+$, $Ru_3(CO)_{12}X_6$, $Os_3(CO)_{12}X_2$;

— *compuşi tetranucleari:* $Os_4(CO)_{12}$, $Rh_4(CO)_{12}$, $Rh_3Ir(CO)_{12}$, $RhCo_3(CO)_{12}$, $Rh_2Co_2(CO)_{12}$, $Ru_4(CO)_{13}^{2-}$, $Ru_4(CO)_{12}^{4-}$, $Rh_4(CO)_{11}^{2-}$, $Ir_4(CO)_{10}^-$, $H_2Ru_4(CO)_{13}$, $H_2Os_4(CO)_{13}$, $H_4Ru_4(CO)_{13}$, $H_4Os_4(CO)_{13}$, $HOs_4(CO)_{13}^-$, $HRh_4(\mu-CO)_{15}(CO)_{10}^{3-}$, $HRu_4(CO)_{13}^-$, $HIr_4(CO)_{11}^-$, $H_2Ir_4(CO)_{12}^{2+}$;

— *compuşi pentanucleari:* $Os_5(CO)_{15}^-$, $Ru_5(CO)_{15}^-$, $Os_5(CO)_{15}^-$, $Rh_5(CO)_{15}^{2-}$;

— *compuşi hexanucleari:* $Rh_6(CO)_{16}$, $Os_6(CO)_{18}$, $Rh_6(CO)_{16}$, $Rh_4Co_2(CO)_{12}$, $Os_6(CO)_{18}^{2-}$, $Rh_6(CO)_{14}^{4-}$, $Ir_6(CO)_{15}^{2-}$, $H_2Ru_6(CO)_{18}$, $HRh_6(CO)_{16}^-$;

— *alţi compuşi polinucleari:* $Os_7(CO)_{21}$, $Os_8(CO)_{23}$, $Ru_{22}(CO)_{37}^{4-}$, $Os_7(CO)_{20}^{2-}$, $Rh_7(CO)_{16}^{3-}$, $Rh_{12}(CO)_{30}^{2-}$, $Rh_{15}(CO)_{25}^{4-}$, $Rh_{15}(CO)_{27}^{3-}$.

La metalele platinice se cunosc şi un număr restrîns de complecşi π cu diferiţi liganzi organici. Printre aceştia se numără: complecşii π-alilici $[(\pi\text{-}C_3H_5)_2RhCl]_2$ şi $[(\pi\text{-}C_3H_5)_2PdCl]_2$; cu butadiena $[(\pi\text{-}C_4H_6)_2RhCl]$; cu ciclohexadiena şi benzenul $[(\pi\text{-}C_6H_6)M(\pi\text{-}C_6H_8)]$, unde M = Ru, Os; cu cicloheptatriena $[(\pi\text{-}C_7H_8)PtCl_2]$; cu ciclooctatetraena: $[(\pi\text{-}C_8H_8)_2Ru_3(CO)_4]$ şi $[(\pi\text{-}C_8H_8)Ru_2(CO)_6]$; cu ciclohexadiena $[(\pi\text{-}C_6H_7)_2Ru]$.

Majoritatea metalelor platinice formează complecşi π-ciclopentadienilici de tipul: $[(\pi\text{-}C_5H_5)_2M]$; unde M = Ru, Os, Rh, Ir, denumiţi *osmocen*, *rutenocen* ş.a., în cazul platinei, compusul respectiv fiind de forma $[(\pi\text{-}C_5H_5)_4Pt_2]$, precum şi complecşi π-ciclopentadienil-metalcarbonilici, cum sînt: $[(\pi\text{-}C_5H_5)M(CO)_2]_2$, unde M = Ru, Os, Rh; $[(\pi\text{-}C_5H_5)Rh(CO)]_3$; $[(\pi\text{-}C_5H_5)_2Rh_2(CO)_3]$; $[(\pi\text{-}C_5H_5)Ir(CO)_2]$; $[(\pi\text{-}C_5H_5)Pt(CO)]_2$; $[(\pi\text{-}C_5H_5)_2Pt_2(CO)_2]$.

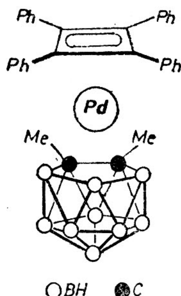
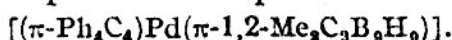


Fig. 11.22. Structura unui complex mixt al paladiului:

$[(\pi\text{-}Ph_4C_4)Pd(\pi\text{-}1{,}2\text{-}Me_2C_2B_9H_9)]$.

De asemenea, se cunosc halogenocomplecșii ciclopentadienilici: $[(\pi\text{-}C_5H_5)RhBr_2]_n$ și $[(\pi\text{-}C_5H_5)PdCl]_2$. Totodată, paladiul formează și un complex mixt cu ligandul carboranic, de tipul: $[(\pi\text{-}Ph_4C_4)Pd(\pi\text{-}1{,}2\text{-}Me_2C_2B_9H_9)]$ (fig. 11.22).

11.12. **Combinațiile cuprului, argintului și aurului**

Avînd structura învelișului electronic exterior de tip $(n-1)d^{10}ns^1$, ar fi de așteptat ca elementele din grupa cuprului să formeze combinații numai în starea de oxidare (I), întocmai ca metalele alcaline. În realitate, eliminînd electronii din orbitalii *d*, întocmai ca elementele tranziționale, ele pot funcționa și în alte stări de oxidare și anume (II) în cazul cuprului și (III) în cazul aurului, fiind singurele metale ce pot forma combinații și în stări de oxidare mai mari decît numărul grupei din care aparțin.

Starea de oxidare (I) este caracteristică pentru argint, care formeaze numeroase combinații simple și complexe, colorate în alb sau galben, cînd anionul sării este incolor. Majoritatea combinațiilor sînt greu solubile în apă, cu excepția fluorurii, azotatului, percloratului și cloratului, ușor solubile în apă, cu tendință redusă de hidroliză. Stabile în lipsa luminii solare, ele se descompun sub acțiunea acesteia, separînd argint metalic și colorîndu-să în cenușiu. De asemenea, încălzite în amestec cu carbonat de sodiu pe cărbune, separă argint metalic. Printre combinațiile sale reprezentative se numără:

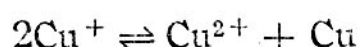
— protoxidul, Ag_2O — pulbere cristalină, cubică, brun-neagră, solubilă în cianuri alcaline și hidroxid de amoniu, cu formare de $M^I[Ag(CN)_2]$ respectiv $[Ag(NH_3)_2]OH$, acesta din urmă fiind o bază oxidantă care se transformă în imidură de argint, Ag_2NH, explozivă;

— halogenurile, AgX, unde X = F, Cl, Br, I, greu solubile în apă cu excepția fluorurii, solubile în halogenuri alcaline, cianuri, tiosulfați alcalini și amoniac, cu formare de complecși de tipul: $M^I[AgX_2]$;

$M^I[Ag(CN)_2]$, $M^I_3[Ag(S_2O_3)_2]$, $[Ag(NH_3)_2]X$. Dintre ele, AgBr se utilizează la prepararea materialelor fotosensibile, iar pe reacția cu tiosulfați alcalini se bazează procesul de fixare în fotografie;

— azotatul de argint, $AgNO_3$ — cristale ortorombice incolore, solubile în apă și sulfatul de argint, Ag_2SO_4 — cristale ortorombice albe, parțial solubile în apă.

Spre deosebire de argint, cuprul și aurul formează un număr redus de combinații în starea de oxidare (I). Cu unele excepții, cele de cupru (I) sînt albe, iar cele de aur (I) galbene. Majoritatea compușilor de cupru (I) sînt stabili la temperatură ridicată, puțin solubili în apă, oxidabili în aer în prezența umidității, cu caracter pronunțat reducător și cu tendință de a forma combinații complexe, în soluții apoase disproporționînd conform echilibrului:



$$2Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + Cu$$

Dintre combinațiile sale mai importante sînt:

— oxidul, Cu_2O — cristale cubice colorate în roșu-carmin, greu solubile în apă, solubile în amoniac și hidracizi cu formare de combinații complexe de tip $[Cu(NH_3)_2]OH$ și $H[CuX_2]$, unde X = Cl, Br, I;

— halogenurile CuX; unde X = F, Cl, Br, I, greu solubile în apă, solubile în amoniac, hidracizi, cloruri alcaline, cianuri alcaline, tiosulfați cu formare de complecși de tipul: $[Cu(NH_3)_n]X$; $M^I[CuX_2]$, $M^I[Cu(CN)_2]$ etc.

Aurul (I) formează puține combinații simple, acestea fiind greu de obținut în stare pură, au stabilitate redusă, în soluții apoase disproporționînd conform reacției:



$$3Au^+ \rightleftharpoons Au^{3+} + 2Au$$

Halogenurile sale, AuX, unde X = Cl, Br, I (fluorura nu se cunoaște), sînt galbene, greu solubile în apă rece, la cald disproporționează în trihalogenuri separînd aur metalic, reacționează cu hidracizii și halogenurile alcaline trecînd în complecși ai aurului (III), de tipul $H[AuX_4]$ respectiv $M^I[AuX_4]$. Cu cianurile alcaline, compusii de aur (I) formează complecși de tipul $M^I[Au(CN)_2]$. Dicianoaurații sînt substanțe cristaline octaedrice, incolore, solubile în apă.

Combinații complexe în starea de oxidare (I). Elementele din grupa cuprului realizează complecși în starea de oxidare (I) cu numere de coordinare mici: 2, 3 mai rar 4, care, în funcție de natura ligandului, pot fi specii anionice, cationice sau neutre. De exemplu, în cazul cuprului (I) se cunosc complecșii: $K[CuCl_2]$, $K_2[CuCl_3]$, $K_3[CuCl_4]$, $[Cu(NH_3)_2]_2SO_4 \cdot 2H_2O$ etc. O atenție deosebită reține anionul $[Cu(CN)_2]^-$ cu structură polimeră, constituită din lanțuri în spirală, în care fiecare atom de cupru este tricoordinat (fig. 11.23). Clorura de cupru (I), suspendată în apă sau dizolvată în acid clorhidric sau hidroxid de amoniu, absoarbe monoxidul de carbon, separînd cristale incolore ale complexului $[CuCl(CO)] \cdot H_2O$, în care atomul de cupru (în rețea) este tetracoordinat (fig. 11.24), iar în reacție cu etena formează complexul $[CuCl(C_2H_4)]$.

Argintul (I) formează numeroși complecși cu liganzi ca: F^-, Cl^-.Br^-, I^-, CN^-, SCN^-, $S_2O_3^{2-}$, NH_3, manifestînd preferință pentru numărul de coordinare 2, în ioni complecși ca: $[Ag(NH_3)_2]^+$ și $[Ag(CN)_2]^-$ cu structură

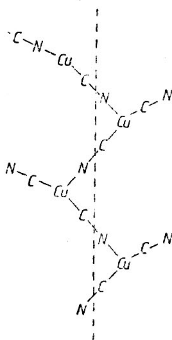


Fig. 11.23. Structura catenară a anionului $[Cu(CN)_2]^-$.

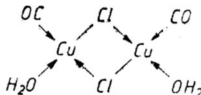


Fig. 11.24. Structura complexului $[CuCl(CO)]\cdot H_2O$, dimer.

liniară, uneori chiar 4, în ioni complecşi cum sînt: $[Ag(SCN)_4]^{3-}$ şi $[Ag(SCNH_2CH_3)_4]^+$ cu structură tetraedrică.

Aurul (I), de asemenea, poate forma complecşi cu număr de coordinare 2 şi structură liniară, cum sînt cei de tipul: $M^I[Au(CN)_2]$ şi $M^I[Au(SCN)_2]$.

Starea de oxidare (II) este caracteristică cuprului, care formează numeroase combinaţii stabile, de culoare albă în stare anhidră şi albastră în stare hidratată, datorită ionului $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, cu gust metalic neplăcut şi toxic. La fel evoluează culoarea şi în soluţii amoniacale, datorită prezenţei ionului complex $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, albastru. Dealtfel, ionul de Cu^{2+} coordinează cu uşurinţă, în afară de moleculele de apă şi amoniac, şi alte molecule sau ioni cum sînt piridina, ionii de halogenură, CN^- etc., trecînd în complecşi cu structură plan-pătrată (dsp^2). Din cauza tendinţei de a pierde electronii aparţinînd orbitalilor d, compuşii de cupru (II) manifestă capacitatea de a realiza legături covalente, cum sînt cele din moleculele de $CuCl_2$, $CuBr_2$, cu structură în lanţ. Sărurile de cupru (II) sînt uşor solubile, cu excepţia CuS, $Cu_2[Fe(CN)_6]$, $CuC_2O_4 \cdot H_2O$ şi unor săruri bazice. Compuşii cei mai reprezentativi ai cuprului (II) sînt:

— oxidul, CuO — pulbere cristalină, cubică, neagră, greu solubilă în acizi concentraţi la cald şi în iodură de amoniu;

— hidroxidul, $Cu(OH)_2$ — precipitat albastru gelatinos, greu solubil în apă, cu proprietăţi bazice slabe, solubil în acizi, hidroxizi alcalini, cianuri alcaline şi hidroxid de amoniu cu formarea de săruri, respectiv complecşi solubili de tipul $M^I_2[Cu(OH)_4]$, $M^I_2[Cu(CN)_4]$, $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$, aceasta din urmă numindu-se *licoarea lui Schweitzer*;

— dihalogenuri, CuX_2, unde $X = F$, Cl, Br, (derivatul cu iod nu se cunoaşte), care separă cristalohidraţi verzi sau albaştri, solubili în apă cu excepţia fluorurii;

— sulfura, CuS — pulbere neagră greu solubilă în apă, hidroxizi alcalini şi amoniac, solubilă în cianuri alcaline;

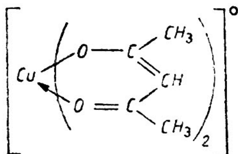


Fig. 11.25. Structura chelatului de cupru (II) cu acetilacetona.

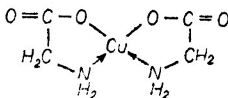


Fig. 11.26. Structura chelatului de cupru (II) cu glicocolul.

— sulfatul, $CuSO_4 \cdot 5H_2O \sim [Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$ — cristale tricline albastre, hidrolizabile în apă cu formare de $Cu(OH)_2$;

— carbonații bazici: $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, *malachitul* — verde-deschis și $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, *azuritul* — albastru;

— combinații complexe. Cuprul (II) formează o gamă largă de compuși coordinativi, care cuprind specii anionice, cationice sau neutre, cu numere de coordinare **3, 4, 5** sau **6** și structuri corespunzătoare: tetraedrică, plan-pătrată, bipiramidă-trigonală, piramidă-pătratică respectiv octaedrică. Printre aceștia se remarcă: $Rb[CuF_3]$, $K[CuCl_3]$, $Cs[CuBr_3]$, $K_2[CuF_4]$, $K_2[CuCl_4] \cdot 2H_2O$, $Cs_2[CuBr_4]$, $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$, $Na_2[Cu(OH)_4]$ și ionii complecși: $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$ etc.

În egală măsură, cuprul (II) generează chelați în care ionul de cupru este legat prin atomi de azot ca în $[Cu(en)_2]SO_4$ sau prin atomi de oxigen, ca în cazul chelaților cu acetilacetona $[Cu(acac)_2]$ (fig. 11.25). În complexul cu glicocolul, ionul de cupru se leagă atît prin atomii de oxigen, cît și prin cei de azot (fig. 11.26). Deosebit de interesant este complexul cu dimetilglioxima, ce se deosebește mult de cel cu nichel, cu care nu este izostructural. Acest complex este constituit din unități dimere unite prin legături între atomii de cupru și cei de oxigen ai grupei N—OH (fig. 11.27). În această structură neplanară cu cele două inele înclinate unele față de altele cu 28°, cuprul realizează o geometrie de coordinare piramidal-pătratică.

Starea de oxidare (II) deși nu este caracteristică pentru argint, acesta formează un număr redus de combinații cu stabilitate mică, mai ales față de apă, cînd se descompun cu degajare de oxigen. Printre acestea se numără: AgO, AgF_2, AgS, $Ag(NO_3)_2$, $K[AgF_3]$, $K_2[AgF_4]$ etc.

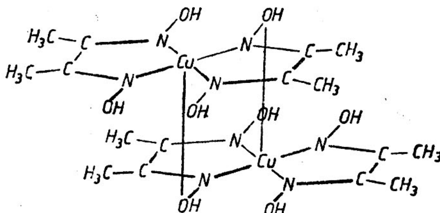
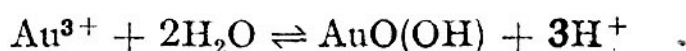


Fig. 11.27. Structura chelatului de cupru (II) cu dimetilglioxima.

Starea de oxidare (III) este caracteristică aurului, care formează numeroase combinaţii stabile cu tendinţă accentuată de a genera complecşi cu NC=4 şi de hidroliză în soluţii apoase:



$$Au^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons AuO(OH) + 3H^+ .$$

Printre aceştia se numără:

— oxidul, Au_2O_3 — pulbere brună puţin stabilă, solubilă în hidroxid de potasiu cu formare de $K[Au(OH)_4]$;

— hidroxidul, AuO(OH) — pulbere roşie, amfoteră, solubilă în acizi şi hidroxizi, cu formare de complecşi corespunzători tetracoordinaţi;

— trihalogenurile, AuX_3 (unde X = F, Cl, Br, I) — pulberi cristaline colorate de la portocaliu, brun închis la verde-cenuşiu, solubile în apă, cu excepţia fluorurii care hidrolizează la AuO(OH). În contact cu hidracizii formează complecşi de tipul $H[AuX_4]$, unde X = Cl, Br, iar cu halogenurile alcaline, complecşi de tipul $M^I[AuX_4]$, unde X = F, Cl, Br, I. Dintre aceştia, cei mai importanţi sînt: acidul tetracloroauric $H[AuCl_4]$, care separă cristalohidraţi cu 3 sau 4 molecule de apă, cristale galbene, higroscopice cu gust amar şi tetracloroauraţii alcalini $M^I[AuCl_4]$, unde M^I = Li, Na, K, Rb, Cs, cristale de culoare portocalie (Li, Na) sau galbenă (K, Rb, Cs), higroscopice;

— azotatul, $Au(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ — cristale galbene, care formează cu HNO_3 şi azotaţii alcalini complecşi de tipul $H[Au(NO_3)_4]$ respectiv $M^I[Au(NO_3)_4]$ — cristale de asemenea galbene, iar cu amoniacul formează $[Au(NH_3)_4](NO_3)_3$ — cristale incolore. În afară de complecşii amintiţi, aurul (III) mai formează şi complecşi de tipul $M^I[Au(CN)_4]$ — cristale incolore, $M^I[Au(SO_4)_2]$ — cristale galbene, $M^I[Au(SCN)_4]$ — cristale roşii-portocalii şi un număr redus de combinaţii chelate.

În condiţii speciale, şi cuprul şi argintul pot forma combinaţii în starea de oxidare (III), mai ales complexe. Combinaţiile de cupru (III) sînt puţin stabile şi există numai în stare solidă şi se comportă ca agenţi oxidanţi puternici. Pînă în prezent au fost preparaţi: Cu_2O_3 — pulbere roşie-închisă; $KCuO_2$ — cristale albastre ca oţelul, $K_7[Cu(IO_6)_2] \cdot 7H_2O$ — subtanţă brună, $Na_5H_4[Cu(TeO_6)_2] \cdot 18H_2O$ şi $K_3[CuF_6]$ — cristale verzi. Argintul în starea de oxidare (III) poate fi stabilizat sub formă de complecşi de tip periodato- şi teluratocomplecşi de forma generală: $M^I_7[Ag(IO_6)_2] \cdot nH_2O$ respectiv $Na_7H_2[Ag(TeO_6)_2] \cdot 18H_2O$. Un complex deosebit de stabil îl formează Ag(III) cu etilendibiguanidina.

Compuşi coordinativi cu liganzi organici. În general, metalele din grupa cuprului nu se remarcă prin capacitatea de a forma metalcarbonili omogeni şi stabili. La temperaturi foarte joase au fost totuşi sintetizaţi derivaţii: $Cu(CO)_3$; $Cu_2(CO)_6$; $Ag(CO)_n$; $n = 1-3$; $Ag_2(CO)_6$; $Au(CO)_n$; $n = 1-2$, care nu pot fi izolaţi în condiţii obişnuite. În schimb se cunosc cîţiva cationi metalcarbonilici: $Cu(CO)^+$, $Cu(CO)_3^+$, $Cu(CO)_4^+$, $Ag(CO)_2^+$ şi unele halogenuri metalcarbonilice: Cu(CO)X şi Au(CO)Cl.

Complecşi π-olefinici. Monoolefinele (etenă, propenă etc.) şi poliolefinele (ciclooctatetraena, norbornadiena) formează, cu monohalogenurile de cupru, complecşi de tipul $[(\pi\text{-olefină})CuCl]_2$, stabili sub 0°C. Structural, prezintă interes complexul cu ciclooctatetradiena, $[(\pi-C_8H_8)CuCl]_n$, consti-

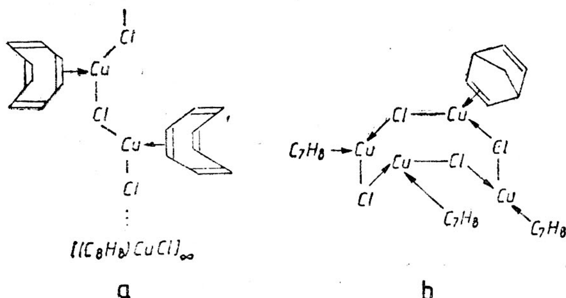


Fig. 11.28. Structura complecşilor π-olefinici ai cuprului:
a — $[(\pi\text{-}C_8H_8)CuCl]_n$; *b* — $[(\pi\text{-}C_7H_8)CuCl]_4$.

tuit dintr-un lanţ infinit $(CuCl)_\infty$, în cadrul căruia fiecare moleculă C_8H_8 este coordinată printr-o singură legătură dublă la un atom de cupru (fig. 11.28). De asemenea, tetramerul cu norbornadiena $[(\pi-C_7H_8)CuCl]_4$, format dintr-un ciclu coordinativ Cu_4Cl_4, se remarcă prin faptul că fiecare atom de cupru are coordinată o moleculă de C_7H_8, printr-o singură dublă legătură.

Argintul şi aurul formează, de asemenea, complecşi cu olefinele în raport 1 : 1 între metal şi olefin, de tip $[(C_2H_4)MX]$; M = Ag, Au.

Cuprul, argintul şi aurul pot genera complecşi monodentaţi, chiar cu diolefinele. De exemplu: $[(\text{diolefină})CuCl]_2$. Aceste metale, din cauza tendinţei de a coordina numai o legătură dublă olefinică la atomul de metal, în reacţie cu butadiena, ciclohexadiena-1,**3** sau norbornadiena, formează complecşi bimetalici cu punte (fig. 11.29).

Complecşi π-ciclopentadienilici. Din metalele grupei I *B*, numai cuprul formează complecşi cu pentadienilul în prezenţă de trifenilfosfină: $[(\pi\text{-}C_5H_5)CuPR_3]$; $R_3{=}C_6H_5$ (fig. 11.30).

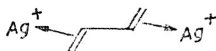


Fig. 11.29. Formarea complecşilor bimetalici cu punte prin fixarea coordinativă a olefinelor la cationul de argint.

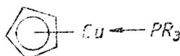


Fig. 11.30. Complex π-ciclopentadienilic al cuprului.

11.13. Combinaţiile zincului, cadmiului şi mercurului

Elementele din grupa zincului, avînd configuraţia electronică a învelişului exterior $(n-1)d^{10}ns^2$, formează combinaţii numai în starea de oxidare (II), cu excepţia mercurului, la care se cunosc şi compuşi conţinînd

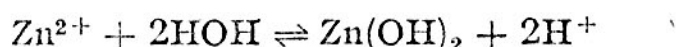
cationul Hg_2^{2+}. Ionii lor se deosebesc atît de ionii metalelor alcalino-pămîntoase, deoarece nu prezintă configurație stabilă de gaz rar, cît și de ionii metalelor tranziționale, avînd orbitalii *d* complet ocupați cu electroni. De aceea, compușii lor se deosebesc, mai ales de ai metalelor alcalino-pămîntoase, prin stabilitate, culoare și caracter chimic, în grupă crescînd tendința de complexare și hidroliză, cu formare de săruri bazice și de apariție de compuși colorați de la zinc la mercur.

În starea de oxidare (II), elementele din grupa zincului formează numeroase combinații simple, stabile, precum și un număr mare de combinații complexe cu număr de coordinare **3**, **4** sau **6**. Printre combinațiile reprezentative se numără:

— oxizii: ZnO — alb la rece, galben la cald, cu structură hexagonală de tip würtzită, CdO — galben-brun, cu structură cubică de tip NaCl și HgO — dimorf: roșu hexagonal, cu structură în lanțuri elicoidale sau galbene, rombic, cu structură în lanțuri plane, greu solubile în apă, solubile în acizi. La încălzire peste 500°C se descompun în elemente;

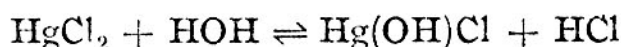
— hidroxizii: $Zn(OH)_2$ — precipitat alb-voluminos, amfoter, solubil în acizi și baze cu formare de săruri, respectiv hidroxozincați de tipul $M_2^I[Zn(OH)_4]$, iar cu amoniacul trece în hexaammina bazică $[Zn(NH_3)_6](OH)_2$. Spre deosebire de acesta, $Cd(OH)_2$ — alb-gelatinos, are caracter bazic și se dizolvă în acizi, iar cu hidroxidul de amoniu formează $[Cd(NH_3)_4](OH)_2$. Hidroxidul de mercur (II) nu s-a putut izola, deoarece este foarte nestabil și se descompune spontan în HgO și apă;

— halogenurile de zinc și cadmiu sînt colorate în alb, solubile în apă, cu excepția fluorurilor. În particular, $ZnCl_2$ se dizolvă cu mare degajare de căldură, fiind un bun deshidratant. În contact cu apa, ele hidrolizează, ca de altfel toate sărurile lor solubile, cu reacție acidă, la cadmiu această tendință fiind mai puțin accentuată:



$$Zn^{2+} + 2HOH \rightleftharpoons Zn(OH)_2 + 2H^+$$

Halogenurile de mercur (II) au caracter de combinații covalente și nu ionizează, deși sînt relativ solubile. Diclorura, $HgCl_2$ — substanță albă, toxică, ce sublimează fără descompunere, este solubilă în apă rece și are mare tendință de a hidroliza, trecînd în săruri bazice:



$$HgCl_2 + HOH \rightleftharpoons Hg(OH)Cl + HCl$$

Dihalogenurile de zinc, cadmiu și mercur formează acidocomplecși de tipul: $M^I[ZnX_3]$, $M_2^I[ZnX_4]$; X = F, Cl, Br, I; $M^I[CdX_3]$; X = F, Cl, Br, I; $M_2^I[CdX_4]$; X = Cl, Br, I; $M_4^I[CdX_6]$; X = Cl, Br; $M^I[HgX_3]$ și $M_2^I[HgX_4]$; X = Cl, Br, I. Tratate cu amoniac, ele formează ammine complexe de tipul: $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$, $[Zn(NH_3)_6]X_2$; X = Cl, Br, I; $[Cd(NH_3)_6]X_2$; X = Cl, OH, $[Hg(NH_3)_2]X_2$; X = Cl, Br, I;

— sulfații: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ — cristale ortorombice, incolore, izomorfe cu cele de Mg, Fe, Co, Mn etc., ușor solubile în apă, se deosebesc de cel de cadmiu, care poate fi: anhidru, $CdSO_4$ — prisme ortorombice incolore,

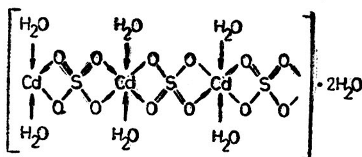
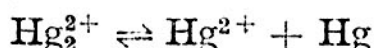


Fig. 11.31. Structura sulfatului de cadmiu hidratat ($3CdSO_4 \cdot 8H_2O$).

solubile în apă, sau hidratat cu 8/3 molecule de apă (fig. 11.31) — prisme ortorombice, cel de mercur $HgSO_4$ — anhidru, prisme ortorombice albe care devin negre la acțiunea luminii, iar cu apa hidrolizează separînd sulfatul bazic, $HgSO_4 \cdot 2HgO$;

— carbonații: $ZnCO_3$ și $CdCO_3$ — cristale albe sau incolore, greu solubile în apă, solubile în acizi, se deosebesc de compusul de mercur (II), care se obține numai sub formă de sare bazică de forma $Hg_4O_3CO_3$, de culoare roșu-brun.

În starea de oxidare (I) se prezintă numai mercurul sub formă de cationi dimetalici Hg_2^{2+}, din care atomii de metal sînt legați covalent $(Hg-Hg)^{2+}$. Existența ionului Hg_2^{2+} este atestată de diamagnetismul compușilor de mercur (I), de conductibilitățile electrice ale lor, de spectrul Raman, de distanța intermetalică Hg—Hg în sărurile de mercur (I), precum și de echilibrul ce se stabilește în soluțiile sărurilor solubile de mercur (I):



$$Hg_2^{2+} \rightleftharpoons Hg^{2+} + Hg$$

Cele mai multe săruri dimercurice se aseamănă cu cele de argint (I), fiind greu solubile în apă, cu excepția fluorurii, azotatului, cloratului și percloratului, și colorate în alb sau galben, avînd proprietatea de a se înnegri sub acțiunea luminii, cînd disproporționează separînd mercur. În ce privește combinațiile sale, hidroxidul de mercur (I) nu a putut fi obținut la precipitarea sărurilor de mercur (I) cu hidroxizi alcalini, deoarece rezultă întotdeauna oxid de mercur (II) și mercur:



$$Hg_2^{2+} + 2OH^- \rightarrow HgO + Hg + H_2O$$

La fel nu se cunosc compușii corespunzători cu sulful, seleniul și telurul. În schimb, s-a preparat azida, $Hg_2(N_3)_2$ — combinație covalentă albă, fotosensibilă, care se descompune cu explozie la lovire sau încălzire.

Cele mai studiate combinații ale mercurului (I) sînt halogenurile de tip Hg_2X_2 — cristale cu rețele tetragonale, ce conțin molecule catenare X—Hg—Hg—X, diamagnetice, greu solubile în apă, cu excepția fluorurii, care se descompune hidrolitic în HgO și Hg. La încălzire, clorura (calomelul) și bromura se vaporizează ușor (383°C), fără să se topească. Totodată, ele prezintă termosensibilitate cromatică reversibilă, astfel că la încălzire schimbă culoarea din alb în galben și verde, după răcire. Această proprietate se întîlnește și la iodură, numai că ea din galben trece treptat în portocaliu, apoi în roșu-închis, după care se topește sub forma unui lichid negru, fenomenul fiind reversibil. Iodura dimercurică se remarcă prin faptul că, sub formă cristalină, prezintă birefringență puternică. Sulfatul, Hg_2SO_4, și carbonatul, Hg_2CO_3, sînt pulberi cristaline, albe, greu solubile în apă, spre deosebire de azotat, $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ — cristale incolore, ușor solubile în apă rece, care hidrolizează la cald separînd $Hg_2(OH)NO_3$. Comparat cu mercurul (II), cationul Hg_2^{2+} are o tentință foarte mică de a forma combinații complexe. Printre acestea se numără: $[Hg_2(P_2O_7)_2]^{6-}$, $[Hg_2(P_2O_7)OH]^{3-}$, $[Hg_2(anilină)]^{2+}$.

12. Elementele tranziţionale din blocul f

Elementele tranziţionale de tip f au electronul distinctiv situat într-un orbital $(n-2)f$ şi formează două serii analoage a cîte 14 elemente: *lantanoidele* şi *actinoidele* (tabelul 12.1).

În ciuda unor asemănări care există între ele datorită configuraţiei electronice şi a completării succesive a învelişurilor $4f$ respectiv $5f$, pe măsură ce creşte numărul atomic Z, există şi unele deosebiri esenţiale. Astfel, pe cînd lantanoidele sînt stabile (excepţie prometiul), toate actinoidele sînt instabile, fiind caracterizate prin proprietatea de a emite radiaţii α, unele prezentînd şi fisiune spontană. O altă deosebire importantă se observă în stabilitatea stărilor de oxidare. Pe cînd lantanoidele au ca stare de oxidare caracteristică (III), la actinoide aceasta este valabilă numai pentru actinoidele grele (Cm—Lr), cu excepţia nobeliului care este mai stabil în starea de oxidare (II). La actinoidele uşoare starea de oxidare creşte progre-

Tabelul 12.1

Structura electronică exterioară şi stările de oxidare ale metalelor tranziţionale *f*.

Lantanoide (Ln)					Actinoide (An)				
Elementul	Simbol	Z	Structura electronică	Stări de oxidare	Elementul	Simbol	Z	Structura electronică	Stări de oxidare
Lantan	La	57	$5d^1 6s^2$	(III)	Actiniu	Ac	89	$6d^1 7s^2$	(III)
Ceriu	Ce	58	$4f^2 5d^0 6s^2$	(II,III,IV)	Toriu	Th	90	$6d^2 7s^2$	(III IV)
Praseodim	Pr	59	$4f^3 5d^0 6s^2$	(III,IV)	Protactiniu	Pa	91	$5f^2 6d^1 7s^2$	(III-V)
Neodim	Nd	60	$4f^4 5d^0 6s^2$	(II,IV)	Uraniu	U	92	$5f^3 6d^1 7s^2$	(III-VI)
Prometiu	Pm	61	$4f^5 5d^0 6s^2$	(III)	Neptuniu	Np	93	$5f^4 6d^1 7s^2$	(III-VI)
Samariu	Sm	62	$4f^6 5d^0 6s^2$	(II,III)	Plutoniu	Pu	94	$5f^6 6d^0 7s^2$	(III-VI)
Europiu	Eu	63	$4f^7 5d^0 6s^2$	(II,III)	Americiu	Am	95	$5f^7 6d^0 7s^2$	(II-VI)
Gadoliniu	Gd	64	$4f^7 5d^1 6s^2$	(III)	Curiu	Cm	96	$5f^7 6d^1 7s^2$	(III-IV)
Terbiu	Tb	65	$4f^9 5d^0 6s^2$	(III,IV)	Berkeliu	Bk	97	$5f^9 6d^0 7s^2$	(II-IV)
Disprosiu	Dy	66	$4f^{10} 5d^0 6s^2$	(III,IV)	Californiu	Cf	98	$5f^{10} 6d^0 7s^2$	(III,IV)
Holmiu	Ho	67	$4f^{11} 5d^0 6s^2$	(III)	Einstein	Es	99	$5f^{11} 6d^0 7s^2$	(III)
Erbiu	Er	68	$4f^{12} 5d^0 6s^2$	(III)	Fermiu	Fm	100	$5f^{12} 6d^0 7s^2$	(III)
Tuliu	Tm	69	$4f^{13} 5d^0 6s^2$	(II,III)	Mendeleeviu	Md	101	$5f^{13} 6d^0 7s^2$	(III)
Yterbiu	Yb	70	$4f^{14} 5d^0 6s^2$	(II,III)	Nobeliu	No	102	$5f^{14} 6d^0 7s^2$	(III)
Luteţiu	Lu	71	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	(III)	Lawrenţiu	Lr	103	$5f^{14} 6d^1 7s^2$	(III)

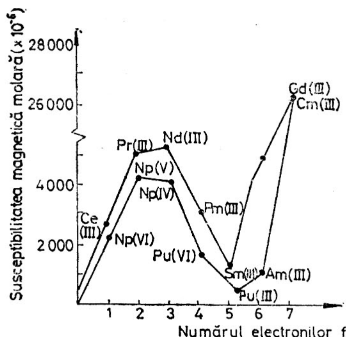


Fig. 12.1. Variaţia susceptibilităţilor magnetice molare în funcţie de numărul electronilor *f*, în cazul lantanoidelor şi actinoidelor.

siv de la (III) la (VI), la uraniu şi apoi scade tot progresiv la (III), la americiu.

Printre proprietăţile fizico-chimice care pledează în favoarea analogiei între cele două serii se află:

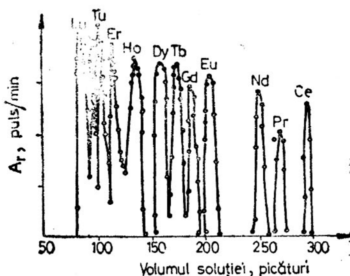
— *contracţia razelor ionice* care scad în mod regulat în ambele grupe, odată cu creşterea numărului atomic Z;

— *susceptibilităţile paramagnetice* molare ale ionilor de lantanoide şi actinoide, care variază asemănător, în funcţie de numărul de electroni f (fig. 12.1);

— *spectrele de absorbţie* ale soluţiilor de lantanoide şi actinoide sînt analoage;

— *izomorfismul dioxizilor* unor lantanoide (CeO_2) cu cei de actinoide (ThO_2, PaO_2, UO_2, NpO_2, PuO_2, AmO_2) şi al trihalogenurilor LnX_3 cu AnX_3, unde X = F, Cl;

— *ordinea eluţiei* de pe răşinile schimbătoare de ioni, la ambele serii, este similară şi anume inversă cu numărul atomic Z. De aceea, ionii cu cea mai mică rază eluează primii (fig. 12.2).



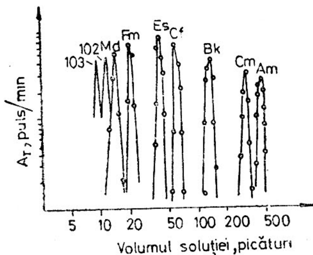


Fig. 12.2. Cromatogramele separării de pe coloane cu răşină Dowex-50:

a — eluarea lantanoidelor cu lactat de amoniu 3,6%; *b* — eluarea actinoidelor cu hidroxiizobutirat de amoniu.

12.1. Lantanoide

Elementele $4f$ alcătuiesc o grupă cu proprietăţi şi comportări foarte asemănătoare, fără a prezenta fenomenul de periodicitate. Deoarece în natură se găsesc răspîndite sub formă de amestecuri de oxizi, adesea fiind însoţite de scandiu şi ytriu, la început li s-a dat numele de *pămînturi rare*, prin analogie cu numele de pămînturi dat oxizilor de aluminiu. Actuala denumire, de *lantanoide*, vine de la primul element al seriei, lantanul, care, deşi după structura electronică nu este un lantanoid, are multe proprietăţi asemănătoare cu elementele $4f$. Cu excepţia *ceriului*, numit după planetoidul Ceres descoperit în acea vreme, numele unor lantanoide sînt strîns legate de mineralele şi localităţile unde au fost descoperite, ca de exemplu: *erbiu, terbiu* şi *yterbiu* — de oraşul Ytterby din Suedia, *samariu* — de mineralul samarskită din Rusia, *europiul* — de numele continentului, *tulium* — de numele legendar dat ţărilor nordice (Thule) sau de numele vechi al unor oraşe: *holmiu* vine de la Holmia ~ Stockholm, iar *luteţiu* de la Luteţia ~ Paris. Numele celorlalte lantanoide se referă la: greutatea de obţinere ~ *dysprositos* (grec) (Dy), culoarea sărurilor, *prasious* ~ verde (grec) (Pr), nou ~ *nous* (grec) (Nd), al descoperitorului (*Gadolin* — profesor de chimie finlandez) (Gd), iar elementului *prometiu* i s-a atribuit numele lui Prometeu din mitologia greacă.

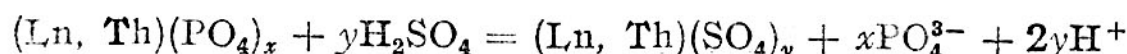
În natură, lantanoidele se găsesc larg răspîndite ($2 \cdot 10^{-4}$%), comparabil cu plumbul şi zincul, însă datorită dispersării au fost considerate rare. Cele peste 100 minerale cunoscute, cu conţinut de lantanoide (fosfaţi, carbonaţi, silicaţi, fluorocarbonaţi etc.) pot fi clasificate în:

— *pămînturi cerice* — amestecuri de oxizi de lantan cu lantanoide uşoare (ceriu, praseodim, neodim, samariu) şi cantităţi variabile de toriu: (Y, La, Ce, Pr, Th....) (PO_4, SiO_4) — *monazita*; (Ce, La)CO_3F — *bästnasita*; Ca_2(Al, Ce, Th)$_2$ (Si_3O_{12})(AlOH) — *ortita*;

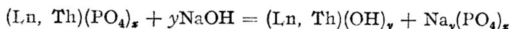
— *pămînturi ytrice* — amestecuri de oxizi de scandiu şi ytriu cu lantanoide grele (Eu—Lu): (Be_2FeY_2)(Si_2O_{10}) — *gadolinita*; YPO_4 — *xenotimul.*

Prometiul este un element artificial care se obţine în pila nucleară, printre produşii de fisiune ai uraniului şi plutoniului, cu randament de ~2,6%. Se cunosc 12 radioizotopi ai săi cu timpi de înjumătăţire cuprinşi între 20 minute şi 30 de ani, cel mai important fiind ^{147}Pm (T = 2,66 a).

Separarea şi extragerea lantanoidelor din minereuri implică o serie de operaţii laborioase şi complexe, de concentrare şi prelucrare chimică a minereurilor, de separare a lor în grupă şi ulterior de separare între ele. Pentru concentrarea mineralelor se folosesc procedee mecanice şi fizice obişnuite. Concentratele obţinute se prelucrează chimic prin tratare cu acid sulfuric sau hidroxid de sodiu:



$$(Ln, Th)(PO_4)_x + yH_2SO_4 = (Ln, Th)(SO_4)_y + xPO_4^{3-} + 2yH^+$$



$$(Ln, Th)(PO_4)_x + yNaOH = (Ln, Th)(OH)_y + Na_y(PO_4)_x$$

Din produsele de reacţie se precipită oxalaţii lantanoidelor, prin tratare cu acid oxalic, după care se purifică şi se transformă în halogenuri sau azotaţi. Pentru separarea între ele, în trecut s-a utilizat cristalizarea fracţionată, o metodă foarte lungă (80 zile) şi anevoioasă. În prezent se utilizează cu succes cromatografia prin schimb de ioni şi extracţia cu solvenţi organici, metode rapide şi eficiente. În stare metalică se obţin pe cale metalotermică. mai ales prin reducerea trihalogenurilor cu metale alcaline sau alcalino-pămîntoase, la cald.

Structura electronică. Structura electronică a lantanoidelor se caracterizează prin prezenţa electronului distinctiv în orbitalul 4f al atomilor, a căror structură ideală este de forma : $[Xe]4f^{2-14}6s^2$, gadoliniul şi luteţiul dispunînd şi de cîte un electron 5d (v. tabelul 12.1). Pierzînd cei doi electroni 6s şi electronul 5d, atunci cînd acesta există, în caz contrar un electron 4f, rezultă specii ionice Ln^{3+}, astfel că starea de oxidare (III) apare ca o stare de oxidare comună şi reprezentativă a lantanoidelor în combinaţiile lor. Analizînd speciile ionice Ln^{3+} se constată existenţa a trei structuri stabile : $4f^0$, $4f^7$şi $4f^{14}$ corespunzătoare ionilor de La^{3+}, Gd^{3+} şi Lu^{3+}, care joacă rolul de „gaz rar" pentru elementele învecinate. Prezenţa acestor structuri stabile explică, în parte, capacitatea lantanoidelor de a funcţiona şi în alte stări de oxidare, prin tendinţa de a ajunge la o structură analoagă ionilor amintiţi. De exemplu, Ce^{3+} cedînd unicul său electron, 4f, ajunge la structura ionului de La^{3+}, funcţionînd ca ion de Ce^{4+}. La fel ionul de Tb^{4+}, cedînd electronul 4f, ajunge la structura de Gd^{3+}, trecînd în starea de oxidare (IV), pe cînd ionul de Eu^{3+}, primind un electron, realizează un ion în starea de oxidare (II). Prometiul, holmiul şi erbiul nu prezintă stări de oxidare variabile, deoarece pentru ele nu este posibilă generarea de structuri de tip La^{3+} şi Gd^{3+}.

Un fenomen caracteristic lantanoidelor îl constituie comportarea razelor ionice într-o stare de oxidare dată, care în loc să crească odată cu valoarea numărului atomic, aşa cum se întîmplă la restul elementelor, scad continuu în grupă (fig. 12.3). Fenomenul, cunoscut sub numele de *contracţia lantanoidelor*, se datoreşte pe de o parte ecranării importante a electronilor 4f, pe de alta, atragerii lor spre nucleu, fapt care conduce la micşorarea razelor ionice.

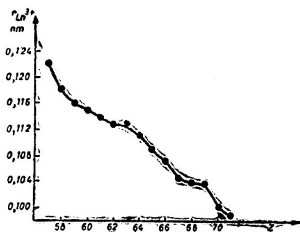


Fig. 12.3. Variaţia razelor ionice (Ln^{3+}) ale lantanoidelor cu numărul atomic Z.

12.1.1. Proprietăţi fizice

Majoritatea lantanoidelor, în stare metalică, prezintă mai multe modificaţii alotropice. Formele stabile adoptă următoarele tipuri de reţele cristaline: hexagonală (Lu, Pr, Nd), hexagonal-compactă (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu), cubică cu feţe centrate (Ce, Yb) sau romboedrică (Sm) (tabelul 12.2)· În stare elementară sînt metale strălucitoare ca fierul sau ar-

Tabelul 12.2

Proprietăţi fizice ale lantanoidelor.

Elementul	Masa atomică	Volumul atomic, cm3/atom.g	Raza atomică, nm	Energia de ionizare,(1),eV	Densitatea, g/cm3	Temperatura de topire, °C	Temperatura de fierbere, °C	Potenţial electrod, M^{3+}/M, V	Conductivitatea în 10^5 $(\Omega.cm)^{-1}$	Rezistivitatea în 10^6 Ω.cm	Structura cristalină	Răspîndire, %
Ce	140,12	20,69	0,1824	6,91	6,77	798	3257	-2,48	0,12	81	α-cfc; β-h; γ-cfc; δ-cc	$2{,}9\cdot10^{-4}$
Pr	140,907	21,76	0,1828	5,76	6,78	935	3017		0,15	67	α-h; β-cc	$4{,}5\cdot10^{-4}$
Nd	144,24	20,60	0,1822	6,31	7,00	1016	3127	-2,44	0,17	59	α-h; β-cc	$1{,}7\cdot10^{-3}$
Pm	147		0,1810		7,2	1168						
Sm	150,35	19,95	0,1802	5,6	7,54	1072	1900	-2,41	0,10	99	α-trig.; β-cc	$7\cdot10^{-4}$
Eu	151,96	28,97	0,2042	5,67	5,25	826	1439		0,11	89	cc	$2\cdot10^{-3}$
Gd	157,25	19,94	0,1802	6,16	7,89	1312	3000	-2,40	0,07	134	α-h.c.; β-cc	$7{,}5\cdot10^{-4}$
Tb	158,924	19,25	0,1782	6,74	8,27	1356	2480		0,09	111	α-h.c.	$1\cdot10^{-4}$
Dy	162,50	19,03	0,1773	6,82	8,53	1407	2335		0,11	90	h.c.	$7{,}5\cdot10^{-4}$
Ho	164,930	18,78	0,1766		8,80	1470	2720		0,13	77,7	h.c.	$1\cdot10^{-4}$
Er	167,26	18,49	0,1757		9,04	1522	2510		0,12	81	h.c.	$6{,}5\cdot10^{-4}$
Tm	168,934	18,15	0,1746		9,32	1545	1725		0,16	62	h.c.	$1\cdot10^{-4}$
Yb	173,04	24,82	0,1940	6,2	6,97	816	1193		0,38	26,4	α-cfc; β-cc	$8\cdot10^{-4}$
Lu	174,97	17,79	0,1734	5,0	9,84	1675	3315	-2,25	0,19	53	h.c.	$1{,}7\cdot10^{-4}$

gintul, culoarea variind în funcţie de prezenţa impurităţilor sau de formarea, la suprafaţă, de pelicule de oxizi sau azoturi. Valorile constantelor fizice variază relativ regulat în grupă, cu excepţia europiului şi yterbiului. Printre acestea, densităţile, punctele de topire şi de fierbere cresc regulat cu numărul atomic (excepţie Eu şi Yb). Duritatea lor este mică şi creşte puţin în grupă, iar maleabilitatea este suficient de bună. În general, sînt rele conducătoare de căldură şi electricitate, conductibilitatea electrică fiind de ordinul 10^{-8} ohmi^{-1}. La temperaturi aproape de zero absolut, lantanul prezintă fenomenul de supraconductibilitate. Deasupra temperaturii Curie, lantanoidele sînt paramagnetice (fig. 12.4) cu excepţia: Lu^{3+} (f^{14}), Ce^{4+} (f^0) şi Yb^{2+} (f^{14}), iar gadoliniul este feromagnetic la temperatura camerei. La temperaturi joase devin feromagnetice şi alte lantanoide (Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er).

Lantanoidele formează numeroase tipuri de aliaje binare Ln—M, unde M = Al, Tl, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, cu structuri cubice de tip CsCl

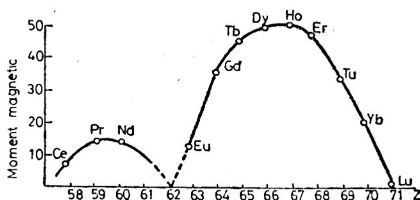


Fig. 12.4. Variaţia momentelor magnetice ale lantanoidelor cu numărul atomic *Z*.

şi aliaje cu cobaltul, cum sînt: $CeCo_5$, $PrCo_5$ etc., cu proprietăţi magnetice. Europiul şi yterbiul se dizolvă în amoniac lichid, asemănător cu metalele de tip *s*, rezultînd soluţii intens colorate în albastru.

12.1.2. Proprietăţi chimice

Lantanoidele sînt metale puternic electropozitive, în seria tensiunilor fiind situate între sodiu şi scandiu. Dintre ele, lantanul şi ceriul au electropozitivitate comparabilă cu a metalelor alcalino-pămîntoase, iar luteţiul cu a aluminiului. În stare compactă sînt stabile în aer uscat, cu excepţia lantanului care-şi pierde luciul după un timp, însă în aer umed devin mate. Încălzite la 200—400°C se aprind şi ard cu formare de oxizi de tip Ln_2O_3, cu excepţia CeO_2. Dealtfel, ceriul este piroforic în stare pulverulentă. La cald reacţionează şi cu alte nemetale (hidrogen, halogeni, azot, fosfor, sulf etc). Cu hidrogenul formează hidruri intermediare între cele interstiţiale şi ionice sau covalente, de tip LnH_2, cu structură cubică de tip fluorină. În exces de hidrogen, lantanoidele uşoare trec într-o fază unică omogenă $LnH_2—LnH_3$, pe cînd celelalte lantanoide (excepţie Eu şi Yb) se transformă în trihidruri LnH_3, cu structură hexagonală. Cu borul formează dodecaboruri, LnB_{12}, cu reţea cubică de tip NaCl, iar cu carbonul trec în carburi saline de tip LnC_2, cu structură de tip CaC_2, elementele de la lantan la holmiu putînd forma şi carburi de tip Ln_3C, ceriul şi praseodimul chiar de tip Ln_2C_3. Carburile de tip Ln_2C_3 au conductibilitate metalică, iar cu apa hidrolizează. De asemenea, formează compuşi cu nemetalele din grupa V*A* de tip LnE ; E = N, P, As, Sb, cu structură cubică de tip NaCl, cu conductibilitate metalică şi hidrolizabile chiar în aer umed. La cald se combină cu sulful şi omologii săi, rezultînd compuşi de tipul: LnE, Ln_3E_4, Ln_2E_3 şi LnE_2, unde E = S, Se, Te. Compuşii de tip LnE au structură cubică de tip NaCl, sînt refractari şi prezintă luciu metalic şi conductibilitate electrică. Compuşii de tip Ln_2S_3 hidrolizează în contact cu apa.

Lantanoidele fiind reducători puternici descompun apa, încet la rece, repede la cald, cu degajare de hidrogen. Acizii minerali diluaţi şi concentraţi dizolvă lantanoidele, cu excepţia ceriului care nu este atacat de acidul azotic diluat. Nu reacţionează cu hidroxizii alcalini, în schimb sînt solubilizate de către soluţiile concentrate de cloruri alcaline. Extraordinara asemănare ce există între proprietăţile lor cauzează mari dificultăţi în separarea lor în stare pură.

12.1.3. Întrebuinţări

În prezent, lantanoidele sînt foarte larg utilizate în diferite domenii ale industriei şi tehnicii moderne.

În metalurgie se folosesc cu succes ca agenţi dezoxidanţi pentru ameliorarea calităţii fontelor şi oţelurilor, ca agenţi reducători în metalotermie, la fabricarea aliajelor speciale, cum sînt cele pentru confecţionarea pistoanelor la motoarele de avion ori a aliajelor superuşoare pentru aeronautică, a magneţilor permanenţi etc.

În industria chimică sînt foarte apreciate ca adaosuri (promotori) la alţi catalizatori, cărora le măresc considerabil activitatea catalitică şi ca activatori ai luminoforilor.

În industria ceramică au rol important la fabricarea lacurilor şi vopselelor pentru porţelan, iar în industria sticlei se folosesc la decorarea şi fabricarea sticlelor speciale, a sticlelor rezistente la acţiunea radiaţiilor, ori a sticlelor cu indice de refracţie mare.

Azotatul de ceriu (IV) îndeplineşte rolul de mordant în industria textilă şi de pielărie, iar în agricultură numeroase săruri de lantanoide acţionează ca fungicide ori ca microelemente în unele îngrăşăminte.

În medicină, compuşii lantanoidelor au aplicaţii în tratamentul tuberculozei, cancerului, eczemelor, reumatismului etc.

În fizica nucleară lantanoidele stau la baza unor sinteze de noi elemente, iar samariul şi disprosiul, avînd secţiune eficace mare de absorbţie a neutronilor, se folosesc la reglarea fluxului de neutroni în reactorii nucleari.

12.1.4. Combinaţii

Combinaţii în starea de oxidare (III). Toate lantanoidele formează combinaţii caracteristice în starea de oxidare (III) şi prezintă caracter predominant ionic, care le imprimă unele proprietăţi specifice cum sînt: puncte de topire înalte, conductibilitate electrică bună în soluţie şi în stare topită, solubilitate în solvenţi polari etc.

Cu excepţia ionilor de La^{3+}, Ce^{3+}, Gd^{3+} şi Yb^{3+}, ceilalţi ioni ai lantanoidelor sînt variat coloraţi în: verde (Pr^{3+}, Tm^{3+}), roşu (Nd^{3+}, Er^{3+}), roz-galben (Pm^{3+}, Ho^{3+}), galben (Sm^{3+}, Dy^{3+}) sau roz-deschis (Eu^{3+}, Tb^{3+}).

Prezintă interes modul în care succesiunea de culori a primelor şapte elemente se repetă în ordinea inversă la celelalte şapte elemente (fig. 12.5).

Combinaţiile anhidre care conţin anioni stabili din punct de vedere termic (oxizi, fluoruri, cloruri, bromuri, fosfaţi) se topesc fără descompunere, pe cînd hidroxizii, carbonaţii, sulfaţii, azotaţii şi oxalaţii, prin încălzire, trec într-o sare bazică sau în oxid. Dintre combinaţiile lor în starea de

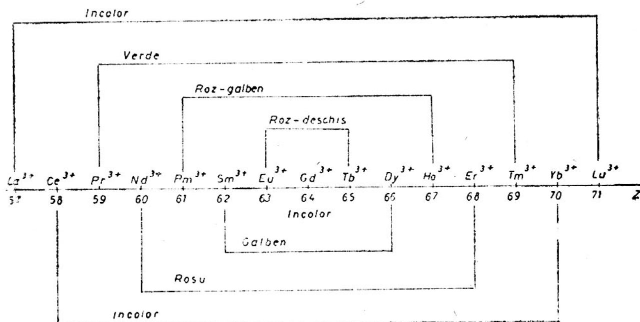


Fig. 12.5. Modul în care succesiunea de culori a primelor şapte lantanoide se repetă în ordinea inversă la celelalte şapte lantanoide.

oxidare (III), clorurile, bromurile, iodurile, azotații, percloratii, bromații și sulfații sînt ușor solubili în apă și prin cristalizare pot separa cristalohidrați, cum sînt azotații cu șase molecule de apă și sulfații cu opt molecule de apă. În soluții apoase, ionii de lantanoide, Ln^{3+}, hidrolizează, gradul de hidratare crescînd de la La^{3+} la Lu^{3+}. La *p*H ~ 5,0 apar fenomene de hidroliză care cresc cu raza ionului hidratat.

Oxizii lantanoidelor—Ln_2O_3—sînt substanțe extrem de refractare (Ce_2O_3 p.t. = 2500 °C), foarte variat colorate și cristalizate, fie în rețele hexagonale (tip A-Ln_2O_3), fie în rețele cubice (tip C-Ln_2O_3, v. oxizi). Oxizii primelor lantanoide au un caracter bazic mai pronunțat decît oxizii lantanoidelor mai grele și pot adiționa apa spre a trece în hidroxizii respectivi, iar din aer absorb dioxidul de carbon, formînd carbonați.

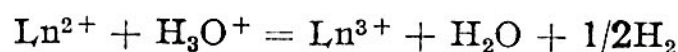
Hidroxizii—$Ln(OH)_3$—sînt precipitate gelatinoase, greu solubile în apă. În timp, unii dintre ei: $La(OH)_3$, $Pr(OH)_3$, $Nd(OH)_3$, $Sm(OH)_3$, $Gd(OH)_3$ cristalizează în rețele hexagonale (de tip UCl_3). În general, hidroxizii lantanoidelor au caracter bazic, care variază invers cu creșterea numărului atomic, astfel că ultimii doi termeni, $Yb(OH)_3$ și $Lu(OH)_3$, sînt amforteri. În același sens variază și solubilitatea lor.

Dintre halogenuri, o parte din trifluoruri cristalizează în rețele hexagonale de tip LnF_3 (LaF_3, CeF_3, NdF_3, SmF_3, EuF_3), restul în rețele ortorombice de tip YF_3. Celelalte trihalogenuri cristalizează în rețele hexagonale de tip UCl_3. Foarte variat colorate, în funcție de natura ionului de halogen, sînt ușor solubile și cu posibilități de a separa cristalohidrați prin evaporare, cu excepția trifluorurilor care sînt greu solubile.

Azotații — $Ln(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ — cristalizează în sistemul triclinic sau monoclinic, cu 5 sau 6 molecule de apă, fiind substanțe ușor solubile în apă și colorate caracteristic ionului căruia aparțin. Au capacitatea de a forma săruri duble de tipul: $2Ln(NO_3)_3 \cdot 3M^{II}(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$; M^{II} = Mg, Zn, Ni, Mn și $Ln(NO_3)_2 \cdot 2M^{I}NO_3 \cdot 4H_2O$; M^{I} = Na, NH_4,...

Sulfații — $Ln_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ — de asemenea cristalizează în sistemul triclinic sau monoclinic, cu 8 molecule de apă, solubilitatea lor scăzînd în grupă odată cu creșterea numărului atomic. Pot forma sulfați dubli de tipul $Ln_2(SO_4)_3 \cdot 3Na_2SO_4 \cdot 12H_2O$ și $M^{I}Ln(SO_4)_2 \cdot xH_2O$.

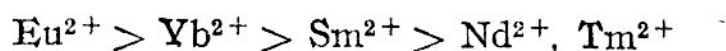
Combinații în starea de oxidare (II). Un număr restrîns de lantanoide printre care europiul, yterbiul și samariul pot funcționa și în stare de oxidare (II), formînd un număr relativ mare de combinații (oxizi, hidroxizi, sulfuri, seleniuri, halogenuri, carbonați, sulfați fosfați etc.). Neodimul și tuliul pot forma numai dicloruri. Principala caracteristică a acestor combinații este instabilitatea lor în soluție apoasă, pe care o descompun cu degajare de hidrogen, ionul de Ln^{2+} oxidîndu-se la Ln^{3+}, conform reacției



$$Ln^{2+} + H_3O^+ = Ln^{3+} + H_2O + 1/2H_2$$

Din această cauză, aceste combinații manifestă caracter puternic reducător și nu se pot sintetiza decît prin metode pe cale uscată. În stare solidă

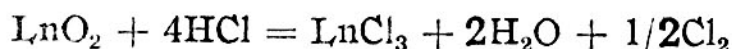
ele sînt mai stabile decît în soluţie apoasă, stabilitatea lor descrescînd în ordinea :



$$Eu^{2+} > Yb^{2+} > Sm^{2+} > Nd^{2+}, Tm^{2+}$$

Sulfaţii, cromaţii şi fosfaţii au solubilitate mică în apă, sulfaţii de europiu şi yterbiu asemănîndu-se cu sulfatul de bariu.

Combinaţii în starea de oxidare (IV). Dintre lantanoide, ceriul şi disprosiul pot forma şi compuşi în starea de oxidare (IV). Prin dizolvarea acestora în apă, ionii de Ln^{4+} se reduc la ioni Ln^{3+}, oxidînd apa. Caracterul puternic oxidant este evidenţiat şi de reacţia dioxizilor (LnO_2) cu acidul clorhidric, cu formare de ioni de Ln^{3+} şi dezvoltare de clor:



$$LnO_2 + 4HCl = LnCl_3 + 2H_2O + 1/2Cl_2$$

Cele mai importante şi stabile combinaţii în starea de oxidare (IV) sînt cele de ceriu şi într-o măsură apreciabilă cele de praseodim. Dioxidul de ceriu (CeO_2), substanţă cristalină, alb-gălbui, cu reţea cubică (tip fluorină), are proprietăţi bazice mai puţin pronunţate decît Ce_2O_3 şi este puţin solubil în acizi minerali. Singura halogenură cunoscută la ceriu (IV) este tetrafluorura, în schimb, în locul derivatului cu clor, s-a obţinut complexul $H_2[CeCl_6]$. La ceriu se mai cunosc: sulfatul, $Ce(SO_4)_2$ — roşu şi azotatul dublu de ceriu şi amoniu, $Ce(NO_3)_4 \cdot 2NH_4NO_3$ — roşu-portocaliu. În general, sărurile de ceriu (IV) se aseamănă cu cele de toriu (IV). Fosfaţii şi iodaţii sînt greu solubili în acid azotic şi reacţionează hidrolitic cu apa, formînd săruri bazice.

Combinaţii complexe. Comparativ cu metalele tranziţionale *d*, lantanoidele formează un număr mai mic de combinaţii complexe, iar tipurile la care aparţin sînt mult mai limitate. Avînd mare capacitate de a coordina molecule de apă şi ioni hidroxil OH^-, ionii de lantanoide formează complecşi numai cu liganzii puternici, capabili a deplasa moleculele de apă. De aceea, din soluţiile apoase pot fi izolaţi numai complecşi stabili, cum sînt chelaţii cu liganzi polidentaţi. Sub acest aspect, lantanoidele se asemănă mai mult cu metalele alcalino-pămîntoase propriu-zise, decît cu metalele din blocul *d*. Totodată, se constată că din cauza volumului atomic relativ mare, ele sînt apte să genereze complecşi cu numere de coordinare mai mari decît şase. Aşa se explică faptul că neodimul poate realiza chiar numărul de coordinare nouă, în compusul cristalin $[Nd(H_2O)_9](BrO_3)_3$.

Printre chelaţii lantanoidelor se remarcă cei cu β-dicetone, de tip $[Ln(\beta\text{-dicetonă})_3]$, cu acizi carboxilici bibazici (acidul oxalic), de tip $[Ln(C_2O_4)_3]^{3-}$, cu acizi hidroxicarboxilici (lactic, tartric, citric) şi chelaţii cu complexoni, de exemplu $Na_3[Ln(nta)_2]$ ori $M^I[Ln(edta)]$, precum şi chelaţii cu amine heterociclice (fenantrolina, dipiridilul) : $[Ln(phen)_2](NO_3)_3$, $[Ln(dpy)_2](NO_3)_3$ ori cu diamine alifatice (etilendiamina, propilendiamina) : $[Ln(en)_3](NO_3)_3$, $[Ln(pn)_3](NO_3)_3$.

Dintre combinaţiile organometalice reţin atenţia cele cu ciclopentadienilul, de tipul $Ln(C_5H_5)_3$, cu toate lantanoidele şi cele de tipul $(C_5H_5)_2LnCl$, unde Ln = Sm, Gd, Ho, Er, Yb.

12.2. Actinoide

Pe baza ipotezei lui Seaborg, descoperitorul unui mare număr de elemente transuraniene, s-a stabilit existenţa unei a doua familii de 14 elemente tranziţionale *f*, familia actinoidelor (5*f*), analoagă lantanoidelor (4*f*). Numele ei vine de la actiniu, care deşi după structura electronică nu este un actinoid, se aseamănă în multe comportări cu acestea. Denumirea individuală a membrilor familiei, cu excepţia toriului care a fost dat în cinstea zeiţei Thor a mitologiei nordice, derivă de la numele unor planete (U, Np, Pu), de la continentul (Am), statul (Cf), oraşul (Bk) sau institutul (No) unde a fost sintetizate pe cale artificială, sau a fost atribuită în cinstea unor savanţi care au activat în domeniul chimiei (Md) sau al chimiei nucleare (Cm, Es, Fm, Lr).

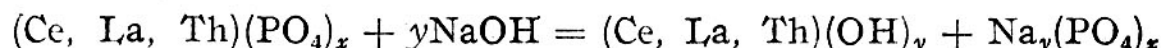
Spre deosebire de primele trei elemente (Th, Pa, U) care se găsesc răspîndite în natură, elementele transuraniene se obţin exclusiv pe cale artificială. Toriul este răspîndit $8 \cdot 10^{-4}\%$ comparabil cu beriliul şi plumbul, fiind reprezentat prin cîte doi radioizotopi în fiecare familie radioactivă naturală. Pe cale industrială se extrage din *monazită* (Ce, La, Th, ...) (PO_4, SiO_4) şi din *thorită*, $ThSiO_4$.

Protactiniul este răspîndit în scoarţa terestră $7 \cdot 10^{-7}\%$, în mineralele de uraniu, care conţin 120 mg Pa/tU şi apare sub forma a cîte unui izotop natural în familiile uraniului şi toriului.

Uraniul natural este constituit dintr-un amestec de trei izotopi: $^{238}U(99,28\%)$ şi $^{235}U(0,71\%)$ generatori ai familiilor uraniului şi respectiv actiniului şi $^{234}U(0,005\%)$ membru în familia uraniului.

Uraniul este răspîndit în scoarţa terestră $3 \cdot 10^{-4}\%$, asemănător cu iodul, staniul şi plumbul, sub formă de minerale, dintre care cele mai importante sînt: *pechblenda* — U_3O_8, *uraninitul* — UO_2 şi altele. Uraniul se mai găseşte şi în apa mărilor $0,4 \cdot 10^{-7} - 2,3 \cdot 10^{-6}$ g U/l sub formă de săruri solubile, precum şi în şisturile argiloase şi ligniţi circa 0,7—1% U_3O_8.

Industrial, toriul se extrage din monazită, prin tratare cu acid sulfuric concentrat la 200—300°C şi apoi leşiere cu apă, pe baza reacţiei:

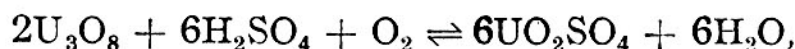


$$(Ce, La, Th)(PO_4)_x + yH_2SO_4 = (Th, La, Ce)(SO_4)_y + xPO_4^{3-} + 2yH^+$$

sau prin tratare cu hidroxid de sodiu 45% la 140°C şi diluare cu apă, pe baza reacţiei:

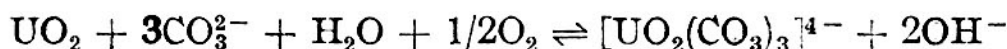
$$(Ce, La, Th)(PO_4)_x + yNaOH = (Ce, La, Th)(OH)_y + Na_y(PO_4)_x$$

Precipitatele obţinute se dizolvă în acid clorhidric, se reprecipită cu acid oxalic pentru purificare, iar oxalaţii se dizolvă în acid azotic şi se extrag cu tributilfosfat sau alţi solvenţi. Uraniul se extrage din oxizi, fie prin dezagregare cu acid sulfuric în prezenţă de oxidanţi:



$$2U_3O_8 + 6H_2SO_4 + O_2 \rightleftharpoons 6UO_2SO_4 + 6H_2O,$$

fie cu un amestec de carbonat şi hidrogenocarbonat 5%, la 80—90°C:



$$UO_2 + 3CO_3^{2-} + H_2O + 1/2O_2 \rightleftharpoons [UO_2(CO_3)_3]^{4-} + 2OH^-$$

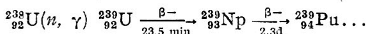
După purificare, din produsele obţinute, sărurile de uraniu se extrag cu solvenţi organici sau cu ajutorul schimbătorilor de ioni.

În stare metalică, atît toriul cît şi uraniul se obţin pe cale metalotermică, prin reducerea oxizilor sau tetrahalogenurilor cu sodiu sau calciu, prin disocierea termică a tetrahalogenurilor etc.

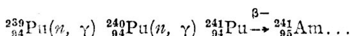
Elementele transuraniene cu $Z > 92$ nu pot fi obţinute decît pe cale artificială, deşi unele dintre ele (Np, Pu) au fost identificate în natură pe cale spectrală, în concentraţie de ordinul $10^{-10}\%$ în uraniu, unde rezultă pe baza reacţiei nucleare produsă de componenta neutronică a radiaţiei cosmice cu nucleele de uraniu.

Principalele reacţii nucleare care stau la baza sintezei lor pot fi grupate în:

— *reacţii nucleare de captură neutronică succesivă* de tip (n, γ), realizate în reactoarele nucleare la iradierea ^{238}U şi ^{239}Pu cu neutroni:



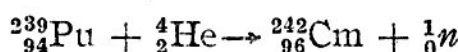
$$^{238}_{92}U(n, \gamma)\ ^{239}_{92}U \xrightarrow[23,5\ min]{\beta-} {}^{239}_{93}Np \xrightarrow[2,3d]{\beta-} {}^{239}_{94}Pu\ldots$$



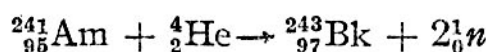
$$^{239}_{94}Pu(n, \gamma)\ ^{240}_{94}Pu(n, \gamma)\ ^{241}_{94}Pu \xrightarrow{\beta-} {}^{241}_{95}Am\ldots$$

Pe această cale se pot obţine elementele transuraniene pînă la $^{234}_{100}Fm$;

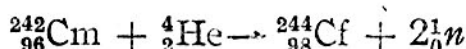
— *iradierea unor nuclee grele cu particule α accelerate*. Prin iradierea ^{238}U, ^{239}Pu, ^{241}Am, ^{242}Cm, ^{253}Es cu particule α accelerate se obţin elemente cu numere atomice mai mari cu două unităţi. De exemplu:



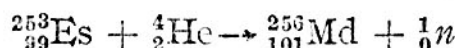
$$^{239}_{94}Pu + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{242}_{96}Cm + {}^{1}_{0}n$$



$$^{241}_{95}Am + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{243}_{97}Bk + 2{}^{1}_{0}n$$



$$^{242}_{96}Cm + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{244}_{98}Cf + 2{}^{1}_{0}n$$

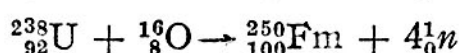


$$^{253}_{99}Es + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{256}_{101}Md + {}^{1}_{0}n$$

— *iradierea nucleelor de uraniu—238 cu ioni grei* de $(^{14}N)^{6+}$, $(^{16}O)^{6+}$ $(^{13}C)^{4+}$ şi alţii se folosesc pentru obţinerea actinoidelor grele. De exemplu:

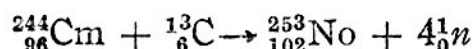


$$^{238}_{92}U + {}^{14}_{7}N \rightarrow {}^{246}_{99}Es + 6{}^{1}_{0}n$$

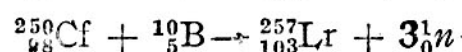


$$^{238}_{92}U + {}^{16}_{8}O \rightarrow {}^{250}_{100}Fm + 4{}^{1}_{0}n$$

Pentru sinteza nobeliului şi laurenţiului s-au utilizat ţinte de curiu respectiv californiu:



$$^{244}_{96}Cm + {}^{13}_{6}C \rightarrow {}^{253}_{102}No + 4{}^{1}_{0}n$$



$$^{250}_{98}Cf + {}^{10}_{5}B \rightarrow {}^{257}_{103}Lr + 3{}^{1}_{0}n$$

Structura electronică este caracterizată de prezenţa electronului distinctiv în orbitalul $5f$, atomii lor avînd configuraţie electronică „ideală" de tip $[Rn]\,5f^{1-14}\,6d^{1}7s^{2}$, orbitalul $6d$ fiind ocupat cu un electron numai în cazul elementelor: protactiniu, uraniu, neptuniu, curiu şi laurenţiu, în general, configuraţia electronică a lor fiind foarte asemănătoare cu a lantanoidelor (v. tabelul 12.1). Deoarece la actinoidele cu numere de ordine cuprinse între 91—95 energiile nivelelor $5f$ şi $6d$ sînt foarte apropiate, acestea au capacitatea de a prezenta o varietate mare de stări de oxidare. Pentru elementele de la actiniu la uraniu, stabilitatea stărilor de oxidare creşte progresiv de la trei la şase (f^{0}), apoi de la uraniu la americiu scade

de la șase la trei. Creșterii în continuare a numărului atomic îi corespunde o stabilizare a nivelului 5*f*, astfel că după americiu starea de oxidare (III) rămîne caracteristică pentru restul elementelor din grupă (v. tabelul 12.1). Aceste diferențe între lantanoide determinate de prezența învelișurilor 5*f* și 6*d* în structura lor, care se manifestă în special prin stări de oxidare superioare celei normale și proprietăți specifice, au sugerat împărțirea lor în două grupe:

— *actinoide ușoare (uranide)*: toriu, protactiniu, uraniu, neptuniu, plutoniu și americiu;

— *actinoide grele (curide)*: curium, berkeliu, californiu, einsteiniu, fermiu, mendeleeviu, nobeliu și laurențiu.

De aici rezultă că, dacă la actinoidele grele se poate vorbi despre o comportare perfect analoagă cu lantanoidele corespunzătoare, la actinoidele ușoare se înregistrează deosebiri importante față de analogii din seria lantanoidelor, evidențiate mai ales prin stări de oxidare mari (IV)—(VI). Asemănător lantanoidelor și razele ionice ale actinoidelor, într-o stare de oxidare dată, descresc continuu în grupă, odată cu creșterea numărului atomic *Z*, fenomenul fiind denumit *contracția actinoidelor.*

12.2.1. Proprietăți fizice

Cu excepția actiniului, protactiniului și californiului, restul actinoidelor de la toriu la berkeliu, în stare metalică, prezintă mai multe modificații cristaline, la plutoniu fiind cunoscute 6 forme alotrope (tabelul 12.3). În stare compactă au culoare albă sau albă-cenușie strălucitoare, cu luciu argintiu. Sub acțiunea oxigenului atmosferic pierd luciul și se închid la culoare. În stare pulverulentă prezintă culoare neagră-gri-brună și devin piroforice. În stare pură, toriul și uraniul sînt moi și se pot prelucra mecanic, fiind ductile și maleabile, asemănător cu platina. Protactiniul este fragil. Proprietățile mecanice se modifică sensibil în prezența impurităților și a prelucrărilor mecanice. De exemplu, uraniul, care devine fragil în prezența impurităților și dur cînd este forjat, trece în uraniu plastic și moale prin recoacere.

Comparativ cu valența lor metalică, punctele de topire sînt neobișnuit de joase, mai ales la elementele de la jumătatea seriei (tabelul 12.3), în schimb densitățile au valori mari (11,7—19,7), uraniul, neptuniul și plutoniul la fel ca aurul. Actinoidele se caracterizează printr-o instabilitate

Tabelul 12.3

Proprietăți fizice ale actinoidelor ușoare.

Elementul	Masa atomică	Raza ionică, nm	Densitatea, g/cm³	Temperatura, t, °C	Temperatura, f, °C	Potențial de electrod, V	Structura cristalină
Th	232,0381	0,179	11,72	1828	3530	-1,90	α-cfc; β-cc
Pa	231,0359	0,163	15,37	1600			tetrag.
U	238,029	0,154	19,05	1133	3500	-1,80	α-r; β-t; γ-cc
Np	237,0482	0,155	20,45	647		-1,86	α-r; β-trig.; γ-c
Pu	244	0,163	19,81	640		-2,07	6 forme α-r; γ c
Am	243	0,173	11,87	830	2500		α-h; β-cfc

nucleară pronunţată, fiind reprezentate numai de izotopi radioactivi. Spre deosebire de primele elemente ale seriei pînă la uraniu, care au şi radioizotopi naturali (tabelul 12.4) şi artificiali, restul actinoidelor sînt reprezentate numai prin radioizotopi artificiali. Odată cu creşterea numărului atomic Z în familia lantanoidelor, creşte proprietatea dezintegrării prin emisie de radiaţii α, care este o caracteristică a elementelor transuraniene.

Familii radioactive. Radioizotopii naturali ai elementelor de la sfîrşitul sistemului periodic sînt legaţi între ei, prin transformări succesive, în trei familii radioactive naturale: familia uraniului (fig. 12.6), familia toriului (fig. 12.7) şi familia actiniului (fig. 12.8). Generatorii acestor familii sînt elemente radioactive cu timpi de înjumătăţire mari, care le-au permis să supravieţuiască de la formarea Terrei pînă în zilele noastre şi anume: ^{238}UI($4{,}5 \cdot 10^9$ a), ^{232}Th($1{,}39 \cdot 10^{10}$ a) şi ^{235}UAc($8{,}5 \cdot 10^8$ a). Membrii descendenţi ai familiilor radioactive sînt legaţi între ei prin transformări succesive α şi β^-. Ei au timpi de înjumătăţire cuprinşi între $3{,}0 \cdot 10^{-7}$ s (^{212}ThC) şi $1{,}39 \cdot 10^{10}$ a (^{232}Th), iar produşii finali ai lor sînt izotopi stabili ai plumbului: ^{206}Pb(RaG), ^{208}Pb(ThD) respectiv ^{207}Pb(AcD). O caracte-

Tabelul 12.4

Radioizotopii reprezentativi ai actinoidelor.

Elementul	Radioizotopul	T	Tipul şi energia radiaţiilor emise în MeV
Toriu	^{232}Th(*)	$1{,}4 \cdot 10^{10}$ a	α 3,935(24%); γ 0,059; α 3,994(76%)
Protactiniu	^{231}Pa(*)	$3{,}43 \cdot 10^4$ a	α 4,62-5,046
Uraniu	^{238}U(UI)(*	$4{,}51 \cdot 10^9$ a	α [illegible],020(~0,1%); γ 0,048-0,112; α 4,135(~23%); α 4,182(~77%)
	^{235}U(UAc)(*	$7{,}13 \cdot 10^8$ a	α 4,170(6%); γ 0,075-0,38; α 4,370(84%); γ 4,520(3%); α 4,559(7%)
	^{234}U(UII)(*	$2{,}47 \cdot 10^5$ a	α 4,60(≈3%); α 4,716(~2,8%); α 4,768(~72%); γ 0,052-0,117
Neptuniu	^{239}Np	2,33 d	β 0,290-0,723; γ 0,044-0,49
	^{237}Np	$2{,}2 \cdot 10^6$ a	α 4,520-4,872; γ 0,029-0,200
Plutoniu	^{239}Pu	24360 a	α 5,095(10,7%); α 5,134(16,8%); α 5,147(72%); γ 0,07-0,384
	^{238}Pu	86,41 a	α 5,004-5,452; γ 0,43-0,775
Americiu	^{241}Am	458,1 a	α 5,385-5,480; γ 0,026-0,370
Curiu	^{242}Cm	162,5 d	α 5,964-6,110; γ 0,044-1,030
	^{243}Cm	35 a	α 5,732-5,985; γ 0,044-0,278
Berkeliu	^{243}Bk	4,6 h	α 6,200-6,720; γ 0,220; <u>K</u> 99,9%
	^{249}Bk	290 d	α 5,060-5,400; γ 0,670; <u>K</u> 25%; γ 0,32
Californiu	^{244}Cf	25 min.	α 7,17; <u>K</u>
	^{249}Cf	470 a	α 5,820-6,00; γ 0,340-3,95
Einsteiniu	^{247}Es	7,3 min.	α 7,500
	^{254}Es	320 d	α 6,420
Fermiu	^{254}Fm	3,24 h	α 7,06-7,20
	^{253}Fm	4,5 d	α 6,94; <u>K</u> 89,5%
Mendeleeviu	^{256}Md	30 min.	<u>K</u>
Nobeliu	^{253}No	10 min.	α 8,5
Lawrenţiu	^{257}Lr	8 s	α 8,6

*) Radioizotopi naturali

Fig. 12.6. Familia radioactivă a uraniului.

ristică a familiilor radioactive este aceea că fiecare conţine un radioizotop gazos al elementului 86 şi anume: *radonul* (^{222}Rn) cu $T = 3{,}825$ d, în familia uraniului, *toronul* (^{220}Tn) cu $T = 54{,}5$ s în familia toriului şi *actinonul* (^{219}An) cu $T = 3{,}92$ s în familia actinouraniului, care prin dezintegrare generează aşa-zisul „*depozit fix*". Uneori în familiile radioactive se observă fenomenul de ramificare, cînd unul şi acelaşi radioizotop se poate dezintegra pe două căi, cu probabilităţi diferite. De obicei, ramificarea are loc la radioizotopii elementelor din grupele V *A* şi VI *A* ale sistemului periodic. Pe această cale se formează franciul în natură (v. metalele alcaline).

În familiile radioactive transformările α se succed, de obicei, cîte două una după alta.

Odată cu sinteza elementelor transuraniene s-a obţinut, pe cale artificială, o a patra familie radioactivă artificială, compusă din elemente neobservate în natură, familia neptuniului (fig. 12.9), după elementul cu timpul de înjumătăţire cel mai lung: ^{237}Np ($2{,}25 \cdot 10^6$ a). Produsul final al acestei familii este izotopul stabil al bismutului ^{209}Bi.

92 U
91 Pa
90 Th
89 Ac
88 Ra
87 Fr
86 Rn
85 At
84 Po
83 Bi
82 Pb
81 Tl

235 AcU
231 Pa 3,4·10⁴ a
231 UY 1,06 d
227 RdAc 18,6 d
227 Ac 21,7 a
223 AcX 11,2 d
223 AcK 21 min
219 An 3,92 s
219 At 50 s
215 At
215 AcA 1,83·10⁻³ s
211 AcC 5·10⁻³ s
215 Bi 7 min
211 AcC 2,16 min
211 AcB 36,1 min
207 AcD (stabil)
207 AcC'' 4,76 min

Fig. 12.7. Familia radioactivă a toriului.

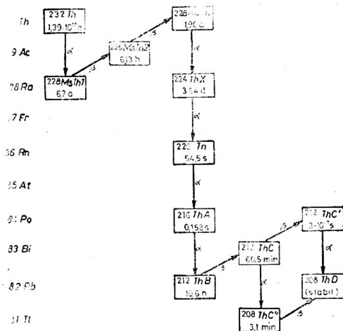
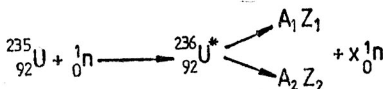


Fig. 12.8. Familia radioactivă a actiniului.

93 Np | 237 Np 2,2·10⁶ a
92 U | 233 U 1,6·10⁵ a
91 Pa | 233 Pa 27,4 d
90 Th | 229 Th 7·10³ a
89 Ac | 225 Ac 10 d
88 Ra | 225 Ra 14,8 d
87 Fr | 221 Fr 4,8 min
Rn
85 At | 217 At 2,1·10⁻² s
84 Po | 213 Po 4,2·10⁻⁶ s
83 Bi | 213 Bi 47 min | 209 Bi (stabil)
82 Pb | 209 Pb 3,32 h
81 Tl | 209 Tl 2,2 min

Fig. 12.9. Familia neptuniului.

Fisiunea nucleară. Unele nuclee grele, cum sînt ^{235}U, ^{233}U și ^{239}Pu, se remarcă prin proprietatea de a fisiona prin interacțiune cu neutroni termici. Reacțiile de fisiune nuceară constituie un caz particular de reacții nucleare, în care după captlarea neutronului proiectil, nucleul țintă se rupe în două fragmente *(produși de fisiune)* cu mase A_1, A_2 comparabile, numere atomice Z_1, Z_2 și emisia a **2—3** neutroni rapizi. De exemplu:



unde: $A_2 = \mathbf{236} - A_1 - x$; $Z_2 = \mathbf{92} - Z_1$; $x = \mathbf{2-3}$.

Acești neutroni, la rîndul lor, sînt capabili să provoace, imediat sau după încetinire, noi reacții de fisiune, multiplicînd numărul de neutroni și accelerînd totodată procesul. Se obține, astfel, o reacție în lanț, care în condiții determinate poate să conducă la explozie nucleară (fig. 12.10). Reacțiile de fisiune nucleară sînt însoțite de eliberarea, pentru fiecare act, a unei cantități enorme de energie, de circa 200 MeV/atom, echivalentă cu $4{,}6 \cdot 10^9$ kcal/atom · g. În cazul exploziei unei bombe atomice ce ar conține 30 kg ^{235}U, se degajă o energie egală cu cea eliberată de explozia a 600 000 t trinitrotoluen, iar temperatura atinsă ar fi de 10 milioane grade.

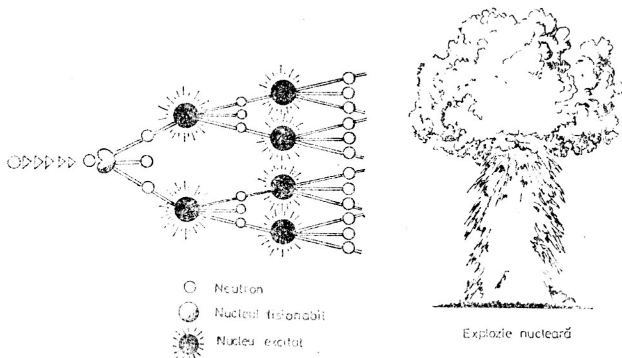


Fig. 12.10. Dezvoltarea exponențială a reacției de fisiune nucleară.

Modificînd factorii care influențează desfășurarea reacției de fisiune, în primul rînd prin reglarea numărului de neutroni rezultați, se poate obține un regim staționar caracteristic funcționării reactoarelor nucleare (*factorul de multiplicare* $K = 1$).

Deoarece fisiunea nucleelor grele se produce întîmplător, cam în 30 de moduri diferite, la fisiune rezultă circa 300 de radioizotopi, denumiți *produși de fisiune*, ai celor 35 de elemente de la mijlocul sistemului periodic, cuprinse între zinc și europiu. Randamentul produselor de fisiune se exprimă cu ajutorul *curbelor randament—masă*, care au caracter asimetric pronunțat (fig. 12.11). Printre radioizotopii formați, cu randament mare, se numără: ^{91}Y, ^{89}Sr, ^{90}Sr, ^{93}Zr, ^{97}Zr, ^{135}Cs, ^{137}Cs, ^{140}Ba și ^{131}I.

K. A. Petrjac și G. N. Flerov au descoperit că fisiunea nucleară poate să aibă loc și spontan, în absența unei surse de neutroni. De exemplu, la 1 kg ^{235}U se produc 5—6 fisiuni spontane pe secundă, fenomenul fiind caracteristic mai multor nuclee grele din familia actinoidelor. Timpii de înjumătățire la dezintegrarea prin fisiune spontană variază în limite foarte largi, de la 10^{21} a pentru ^{232}Th pînă la 30 min la ^{256}Md.

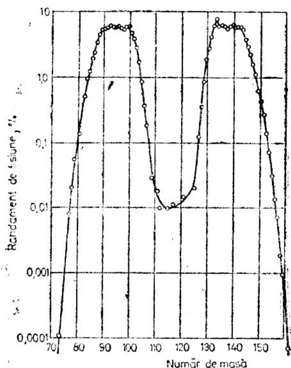


Fig. 12.11. Curba asimetrică randament-masă la fisiunea uraniului-235.

12.22. Proprietăți chimice

Actinoidele sînt elemente puternic electropozitive, foarte reactive, lucru reflectat și de potențialele de electrod. În stare compactă, chiar în aer uscat, își pierd luciul în timp, din cauza oxidării cu oxigenul atmosferic, reacția fiind influențată de prezența vaporilor de apă. Uraniul descompune apa lent la temperatura ordinară și violent la 100°C, cu degajare de hidrogen. Încălzite în oxigen, actinoidele se aprind și ard, trecînd în oxizi. În stare pulverulentă reacționează cu hidrogenul, formînd dihidruri (AnH_2), iar în exces de hidrogen, trihidruri (AnH_3). La cald, toriul, uraniul și plutoniul formează boruri de tip AnB_4, AnB_6, și AnB_{12}, iar cu carbonul trec în carburi de tipul: An_3C ; An=Th—Am ; An_2C_3 și AnC_2 (de tip CaC_2) ; An = Th—Pu. Carburile au aspect metalic, sînt foarte reactive, iar cu apa hidrolizează, fapt care reclamă păstrarea lor în atmosferă inertă și lipsită de umiditate. Elementele de la toriu la plutoniu formează siliciuri de tipul: $AnSi_2$ și AnSi, uraniul chiar și U_3Si_2. Încălzite în stare fin divizată, în atmosferă de azot, trec în azoturi de tipul AnN, unde An = Th—Am, hidrolizabile cu apa. Unele actinoide reacționează la cald cu sulful, seleniul și telurul formînd următoarele combinații:

AnS ; An = Th—Pu ;
An_2S_3 ; An = Ac—Cf;
AcS_2 ; An = Th, U, Pu;
US_3 ;
Pu_3S_4;

AnSe ; An = Th, U, Pu;
An_2Se_3 ; An = Th, U, Pu;
$AnSe_2$; An = Th, U, Pu;
USe_3;
An_3Se_4 ; An = U—Am;

AnTe ; An = Th, U, Pu;
An_2Te_3 ; An = Th, U, Pu;
AnS_2 ; An = Th, U, Pu;
UTe_3.

Dintre ele, cele mai stabile sînt sulfurile, iar telururile au cea mai scăzută stabilitate. Spre deosebire de monocalcogenurile: ThS, ThSe, US, USe care sînt conductori de tip metalic, PuSe are proprietăți de semiconductor de tip *p*. Pe cînd disulfura de toriu, ThS_2, este un izolator electric, dicalcogenurile de uraniu prezintă proprietăți de semiconductori. Monocalcogenurile se evidențiază și prin puncte de topire foarte înalte.

Față de acizii minerali se comportă diferit. Pe cînd toriul nu se dizolvă în acizi diluați, fiind atacat numai de acidul clorhidric concentrat și de apa regală, cînd rezultă $ThCl_4$, uraniul reacționează ușor cu acizii

clorhidric și sulfuric, care îl transformă în UCl_4 respectiv $U(SO_4)_2$. Acidul azotic pasivizează toriul, dar dizolvă uraniul, transformîndu-l în $UO_2(NO_3)_2$, fără a-l pasiviza. Acidul acetic și hidroxizii alcalini diluați nu reacționează cu uraniul. Avînd caracter reducător, uraniul deplasează din soluțiile apoase metalele care sînt situate după el în seria tensiunilor, începînd cu staniul.

Neptuniul și plutoniul avînd potențiale de oxidare diferite de uraniu, pe baza lor se pot realiza reacții de oxido-reducere care să permită separarea între ele.

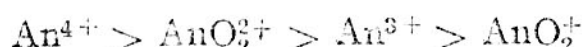
Așa cum s-a menționat, actinoidele ușoare prezintă mai multe stări de oxidare. La toriu combinațiile cele mai stabile sînt cele în starea de oxidare (IV), la protactiniu starea de oxidare (V), iar la uraniu, neptuniu, plutoniu și americiu, deși funcționează în stările de oxidare (III—VI), cea mai importantă este starea de oxidare (VI), cu excepția americiului la care este (III).

Din punct de vedere chimic, toriul se aseamănă cu lantanoidele și cu zirconiul, iar protactiniul este analog cu tantalul, de care se deosebește prin proprietățile bazice. Americiul, de asemenea, reamintește lantanoidele, în special analogul său europiul.

Începînd cu elementul 96 (curiul), transuranienele grele se caracterizează prin starea de oxidare (III), deși la fermiu, mendeleeviu și nobeliu sînt indicații despre existența și a stării de oxidare (III).

Dealtfel, începînd cu elementul fermiu, chimia elementelor cu $Z = 100—103$ a fost studiată numai în soluții apoase la nivelul indicatorilor, probabil în cantități de ordinul 10^{-18} g sau mai puțin. La nivel de trasori actinoidele se antrenează cu ajutorul purtătorilor (LaF_3, $La(OH)_3$ etc).

În soluții apoase, compușii chimici ai actinoidelor se remarcă, în mod deosebit, prin capacitatea lor de a hidroliza, aceste procese variind în funcție de starea de oxidare, în ordinea:



$$An^{4+} > AnO_2^{2+} > An^{3+} > AnO_2^{+}$$

Dealtfel, hidroliza ionilor An^{4+} și An^{3+} se face cu atît mai ușor cu cît numărul atomic Z este mai mare, procesul fiind invers în cazul ionilor AnO_2^{+} și AnO_2^{2+}. Pentru compușii actinoidelor în stările de oxidare (III) și (IV), procesele de hidroliză variază în ordinea:



$$U(III) < Np(III) < Pu(III) < Am(III)$$

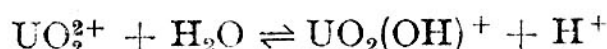


$$Th(IV) < U(IV) < Np(IV) < Pu(IV)$$

În cazul uraniului (IV) și (VI), reacțiile de hidroliză ce au loc la interacțiunea cu moleculele de apă conduc inițial la formarea de monomeri, conform reacțiilor:



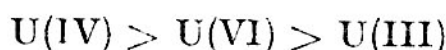
$$U^{4+} + H_2O \rightleftharpoons U(OH)^{3+} + H^+$$



$$UO_2^{2+} + H_2O \rightleftharpoons UO_2(OH)^+ + H^+$$

În continuare se obțin specii polinucleare de forma: $U_3O_8(OH)^+$, $U_3O_8(OH)_2$ ... $U_3O_8(OH)_4^{2-}$, respectiv $UO_2(OH)_3^-$ pînă la complecși polinucleari, polimeri cu grade diferite de asociere cum este $UO_2[UO_2(OH)_2]_n^{2+}$.

Tendința de hidroliză manifestată de ionii de uraniu și plutoniu are loc în ordinea:



$$U(IV) > U(VI) > U(III)$$



$$Pu(IV) > Pu(VI) > Pu(III) > Pu(V)$$

12.2.3. Întrebuințări

Una din cele mai remarcabile utilizări a actinoidelor fisionabile o constituie *reactorul nuclear*, o instalație statică în care se pot realiza, menține și controla reacțiile nucleare de fisiune în lanț. După energia neutronilor care provoacă reacția de fisiune, ele se pot clasifica în reactoare cu neutroni termici, intermediari sau rapizi. Cele mai răspîndite sînt reactoarele cu neutroni termici (fig. 12.12). În principal, acestea se compun din:

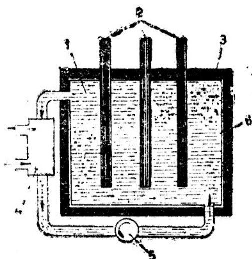


Fig. 12.12. Secțiune printr-un reactor nuclear cu neutroni termici de tip omogen:

1 — combustibil nuclear în amestec cu moderatorul, cu rol de agent termic; *2* — bare de reglare a fluxului de neutroni; *3* — reflector; *4* — schimbător de căldură; *5* — pompă de circulație; *6* — ecran de protecție biologică.

— *zona activă*, care conține combustibilul nuclear (^{235}U, ^{233}U sau ^{239}Pu), materiale structurale (mantale de susținere etc.) și moderatorul (apă, apă grea, carbon etc.), cu rolul de a reduce energia neutronilor;

— *reflectorul* (grafit, toriu, uraniu-238 etc.), material care înconjoară zona activă, reducînd pierderile de neutroni prin suprafața reactorului;

— *fluidul de răcire* (apa, apa grea, sodiul etc.) este un agent termic care evacuează din reactor căldura rezultată în urma reacțiilor de fisiune;

— *materiale de reglare a puterii reactorului* (bor, cadmiu etc.) cu secțiune eficace mare de absorbție a neutronilor;

— *ecrane de protecție biologică* (betoane grele, plumb, apă etc.) pentru absorbția și atenuarea radiațiilor nucleare.

După modul cum se consumă combustibilul nuclear, reactoarele nucleare se împart în:

— *reactoare regenerative*, cu ^{238}U îmbogățit cu ^{235}U. Ele consumă uraniul-235 pentru producerea energiei nucleare și uraniul-238 pentru transformarea sa, sub acțiunea neutronilor, în plutoniu-239 (combustibil nuclear);

— *reactoare reproducătoare*, care produc o cantitate de material fisionabil mai mare decît cea consumată pentru obținerea energiei nucleare;

— *reactoare neregenerative*, care consumă combustibilul nuclear numa pentru producerea energiei nucleare, fiind utilizate în centralele atomoelectrice, ca motoare de nave etc.

Centralele atomoelectrice sînt ansambluri care transformă succesiv energia nucleară în energie termică — în reactoarele nucleare, energia termică în energie mecanică — în turbinele cu abur sau gaz şi, în cele din urmă, energia mecanică în energie electrică — în generatoarele electrice (fig. 12.13), fiind cunoscute instalaţii care produc pînă la 1 000 MW energie electrică. În condiţiile crizei energetice, aceştia sînt o alternativă pentru ieşirea din impas. În prezent reactoarele nucleare se folosesc pentru producerea de radioizotopi necesari cercetării ştiinţifice şi în transporturi la propulsarea unor nave mari (portavioane, spărgătoare de gheaţă), a submarinelor, fiind proiecte pentru propulsia rachetelor cosmice. Pentru satisfacerea nevoilor de apă potabilă, reactoarele nucleare se folosesc la desalinizarea apei de mare, în prezent funcţionînd astfel de uzine care distilă apa sărată.

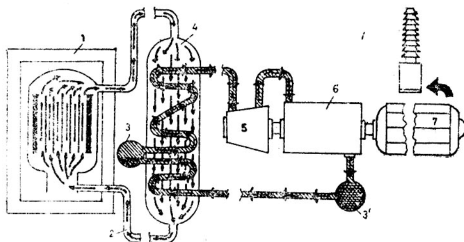
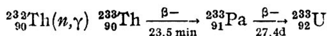


Fig. 12.13. Schema de principiu a unei centrale atomoelectrice: *1* — reactor nuclear; *2* — agent termic; *3* — pompe de circulaţie; *4* — schimbător de căldură; *5* — turbină; *6* — condensator; *7* — generator electric.

Alte surse de neutroni. Actinoidele, în special ^{239}Pu şi ^{241}Am, funcţionează ca surse de radiaţii α capabile să provoace prin interacţiune cu beriliul reacţii nucleare ${}^{9}_{4}\mathrm{Be}(\alpha,n){}^{12}_{6}\mathrm{C}$, astfel de surse putînd produce fluxuri de neutroni de ordinul 10^6-10^7 n/s. Izotopul de californiu-252, care fisionează spontan ($T = 60$ d), emite $3\cdot 10^9$ n/mg·s, constituind o sursă apreciabilă de neutroni comparabilă cu cea produsă de un reactor nuclear. Toriul stă la baza sintezei uraniului-233, alt combustibil nuclear deosebit de valoros:



$$ {}^{232}_{90}\mathrm{Th}(n,\gamma)\ {}^{233}_{90}\mathrm{Th} \xrightarrow[23,5\ \mathrm{min}]{\beta-} {}^{233}_{91}\mathrm{Pa} \xrightarrow[27,4\mathrm{d}]{\beta-} {}^{233}_{92}\mathrm{U} $$

Bateriile radioactive realizează conversia căldurii rezultate la absorbţia radiaţiilor α, emise de o sursă de plutoniu-238, în electricitate, prin efect termoelectric, utilizînd un termoelement format din siliciură de cobalt sau telurură de plumb. Prin introducerea semiconductorilor se poate face conversia directă, prin efect termoelectric, a căldurii în curent electric,

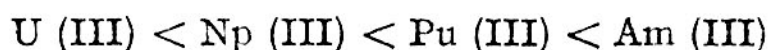
obținîndu-se generatori cu o putere de 2,8—63 W, cu o sursă de plutoniu-238, capabil să funcționeze cîțiva ani fără întrerupere.

Bomba atomică are la bază reacția necontrolată de fisiune a uraniului-235 sau plutoniului-239, atunci cînd se atinge o anumită masă critică. Explozia atomică se poate utiliza pașnic la lucrări de excavare, lacuri artificiale etc.

12.2.4. Combinații

Combinații în starea de oxidare (III). Actinoidele ușoare (Th-Am), cu excepția americiului, formează combinații în starea de oxidare (III) foarte nestabile, care se oxidează repede în aer. Ele există mai ales în soluții apoase, pe care le colorează în roșu (U^{3+}), roz-purpuriu (Np^{3+}), albastru-violet (Pu^{3+}), care se obțin prin reducerea unor compuși ai elementelor respective, din stări de oxidare superioare.

În soluții apoase ele se remarcă prin tendința de hidroliză, care variază în ordinea:



$$U\ (III) < Np\ (III) < Pu\ (III) < Am\ (III)$$

Uraniul (III) este practic cel mai puțin stabil, iar ionii săi există numai în soluții puternic acide. Ionii de Np^{3+} se oxidează, de asemenea ușor, în aer sau sub acțiunea sărurilor de fier (III). Spre deosebire de acestea, combinațiile de americiu (III) în soluție apoasă sînt foarte stabile și colorează soluțiile în roz, iar în mediu de agenți complexanți formează ioni complecși cu acizii: oxalic $[Am(C_2O_4)_2]^-$, citric $[Am(cit)_2]^-$, tartric $[Am(tart)_2]^-$ și alții.

Printre compușii lor studiați în stare solidă se remarcă oxizii Pu_2O_3 și Am_2O_3, cu rețea cubică de tip $C—M_2O_3$ și trihalogenurile AnX_3 cu toți halogenii, dintre acestea, trifluorurile AnF_3(An = U, Np, Pu, Am) cristalizează în rețele hexagonale (tip LaF_3), tribromurile $AnBr_3$ și triiodurile AnI_3 prezintă rețele stratificate ortorombice (tip $PuBr_3$), iar triclorurile $AnCl_3$ prezintă rețele hexagonale (tip UCl_3).

Combinațiile de americiu (III) sînt cele mai stabile și caracteristice, reamintind comportarea lantanoidelor, respectiv a omologului său europiul. În stare solidă au fost preparați oxidul Am_2O_3, cu structură cubică centrată, hidroxidul $Am(OH)_3$ — precipitat gelatinos amorf care trece în stare cristalină (hexagonal), precum și toate trihalogenurile AmX_3; X = Cl, F, Br, I. Trifluorura are structură hexagonală (tip LaF_3), triclorura de culoare roz este higroscopică, în apă formează hidrați solubili de forma $[AmCl_2(H_2O)_6]^+$, iar prin hidroliză generează oxiclorura de americiu, AmOCl, și formează complecși cu halogenurile alcaline de forma: $Cs[AmCl_4]$ și $Cs_3[AmCl_6]$. Tribromura $AmBr_3$ este higroscopică și solubilă în apă, iar triiodura (AmI_3) dimorfă cristalizează în rețele ortorombice stratificate (tip $PuBr_3$) sau în rețea hexagonală.

La actinoidele ușoare (III) s-au sintetizat și unele săruri simple sau complexe cu oxoanioni, cum sînt: $U_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$; $Pu_2(SO_4)_3$; $Pu_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$; $n = 7$; 5; sulfatul dublu de uraniu și sodiu, $NaU(SO_4)_2 \cdot xH_2O$, sulfatul dublu de neptuniu și amoniu, $NH_4Np(SO_4)_2 \cdot xH_2O$, albastru, sulfatul de plutoniu, $Pu_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$, sulfații de americiu, $Am_2(SO_4)_3$ și

$Am_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$; $n = 5$; 1 ; sau din grupa carbonaţilor: $Am_2(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$ — roz şi $Na_3[Am(CO_3)_3] \cdot 3H_2O$. Se menţionează că pînă în prezent nu s-a semnalat nici un azotat al actinoidelor în starea de oxidare (III).

Actinoidele grele se caracterizează prin faptul că singura stare de oxidare stabilă şi reprezentativă este starea de oxidare (III), cu excepţia nobeliului, la care starea de oxidare (II) este mai stabilă şi se aseamănă cu comportarea ionilor de elemente alcalino-pămîntoase.

Spre deosebire de curium, berkeliu, californiu şi einsteiniu, la care s-au preparat şi studiat compuşi în stare solidă, elementele de la einsteiniu la laurenţiu au fost studiate numai în soluţie la scară de trasori, cînd formează specii de An^{3+} sau specii complexe care pot fi antrenate de purtători (LaF_3, $La(OH)_3$ etc.).

Cercetările în soluţii apoase ale compuşilor cu activitate specifică mare sînt îngreunate din cauza emisiei de radiaţii α, care produc radioliza apei cu degajare de hidrogen, oxigen şi formare de apă oxigenată. În particular, sub acţiunea radiaţiilor proprii, soluţiile sărurilor de curium (III) se încălzesc apreciabil, se evaporă şi stropesc, fiind necesară manipularea în condiţii speciale, caracteristice lucrului cu substanţe radioactive. La întuneric, compuşii săi luminează puternic, putînd fi fotografiaţi.

Dintre compuşii în stare solidă se menţionează oxizii Cm_2O_3, cu reţea cubică (tip $C-M_2O_3$), Bk_2O_3 şi Cf_2O_3, trihalogenurile AnX_3 cu toţi halogenii ai Cm, Bk şi Cf, la einsteiniu fiind descrisă numai $EsCl_3$ hexagonală (tip UCl_3). Dintre celelalte trihalogenuri, $CmBr_3$ are structură ortorombică stratificată (tip $PuBr_3$), BkF_3 — reţea ortorombică (tip YF_3), iar $BkBr_3$ — reţea hexagonală (tip UCl_3). Au fost preparate şi oxihalogenuri de forma BkOX (X = Cl, Br, I) şi EsOCl, toate cu structură antiprismatică stratificată (tip PbFCl). În stare de oxidare (III) toate actinoidele de la americiu la californiu (inclusiv) formează hidroxizi $An(OH)_3$, precipitate amorfe care la cald devin cristaline.

Dintre sărurile oxoacizilor se menţionează: $KCm(SO_4)_2 \cdot xH_2O$; $CmPO_4 \cdot H_2O$; $Cm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$, iar dintre combinaţiile complexe: $[BkCl_2(H_2O)_6]Cl$; $Cs_3[BkCl_6]$.

Combinaţii în starea de oxidare (IV). În primul rînd, starea de oxidare (IV) este caracteristică pentru toriu. Totodată, ea ocupă un loc important şi în chimia uraniului, neptuniului şi plutoniului, fiind prezentă la toate actinoidele cuprinse între toriu şi berkeliu.

Dioxizii LnO_2, unde Ln = Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, sînt substanţe cristaline cu reţele cubice de tip fluorină, izomorfe. Se obţin mai ales prin descompunerea termică a oxalaţilor şi hidroxizilor. ThO_2 — pulbere albă, cristalină, refractară (p.t. 2 800°C), are proprietăţi adsorbante şi catalitice. Dioxidul de uraniu, UO_2 — negru-brun, solubil în acizi, prin încălzire în oxigen trece în U_3O_8. Dioxizii de uraniu şi plutoniu se folosesc în calitate de combustibili nucleari. Capacitatea lantanoidelor de a forma tetrahalogenuri scade de la fluor la iod, astfel că toate elementele de la Th—Cf formează tetrafluoruri; tetraclorurile sînt cunoscute numai

la elementele Th—Pu, tetrabromurile la Th—Np, iar tetraiodurile se întîlnesc numai la toriu, protactiniu şi uraniu:

ThF_4, PaF_4, UF_4. NpF_4, PuF_4, AmF_4, CmF_4, BkF_4, CfF_4;

$ThCl_4$, $PaCl_4$, UCl_4, $NpCl_4$, $PuCl_4$;

$ThBr_4$, $PuBr_4$, UBr_4, $NpBr_4$;

ThI_4. PaI_4, UI_4;

Tetrafluorurile sînt puţin solubile în apă şi se utilizează pentru obţinerea actinoidelor în stare metalică, prin reducere metalotermică sau, pentru obţinerea fluorurilor superioare (UF_6, NpF_6, PuF_6), prin oxidare cu fluor elementar. Ele au capacitatea de a forma combinaţii complexe cu numere de coordinare 5—8: $M^I[AnF_5]$; $M^I_2[AnF_6]$; $M^I_3[AnF_7]$; $M^I_4[AnF_8]$.

Celelalte tetrahalogenuri, AnX_4; X = Cl, Br, I, sînt, de asemenea substanţe volatile, care sublimează în vid la 500°C, solubile în apă, higroscopice şi uşor hidrolizabile, capabile să genereze acidocomplecşi de tipul $M^I_2[AnX_6]$, unde X = Cl, Br, I, iar An = Th—Pu. Dintre ele, tetraclorura de plutoniu, $PuCl_4$, se cunoaşte numai în stare gazoasă în prezenţă de clor, iar tetrabromura de neptuniu, $NpBr_4$, se descompune termic.

Actinoidele uşoare, mai ales toriul şi uraniul, formează o varietate mare de compuşi simpli şi coordinativi cu oxoacizii. Printre oxocarbonaţi se află $ThO(CO_3)\cdot 2H_2O$, $PuO(CO_3)\cdot 2H_2O$ precum şi carbonatocomplecşii de toriu: $[Th(CO_3)_4]^{4-}$ şi $[Th(CO_3)_5]^{6-}$.

Din mediu de acid azotic s-au separat cristalohidraţii: $Th(NO_3)_4\cdot nH_2O$ (n = 2, 4, 5, 6), $Np(NO_3)_4\cdot 2H_2O$ şi $Pu(NO_3)_4\cdot 5H_2O$, singurul azotat anhidru obţinut fiind $Th(NO_3)_4$, o substanţă albă, solubilă în apă. În soluţiile azotice de neptuniu (IV) şi plutoniu (IV) au fost identificaţi ionii complecşi: $[Np(NO_3)_2]^{2+}$, $[Np(NO_3)_6]^{2-}$ respectiv $[Pu(NO_3)_2]^{2+}$, $[Pu(NO_3)_5]^-$ şi $[Pu(NO_3)_6]^{2-}$. În cazul plutoniului (IV), soluţiile concentrate în acid azotic se colorează în verde, spre deosebire de cele diluate, care prezintă culori de la roşu la cafeniu.

Toriul, uraniul şi plutoniul în stare de oxidare (IV) pot da naştere la sulfaţi anhidri de tipul $An(SO_4)_2$ sau hidrataţi cu 4 sau 8 molecule de apă $An(SO_4)_2\cdot nH_2O$; n = 4; 8, substanţe solubile în apă şi hidrolizabile. Corespunzător uraniului (IV) s-a izolat un sulfat bazic de formă $U(OH)_2SO_4$, cu structură constînd din antiprisme dispuse sub formă de lanţuri şi un hexamer de tip cluster, $[U_6O_4(OH)_4](SO_4)_6$, cu structură antiprismatică.

Prin tratarea sărurilor de toriu (IV) cu fosfat de sodiu, precipită $Th_3(PO_4)_4\cdot xH_2O$, iar în exces de reactiv este posibilă formarea de ioni $Th(H_2PO_4)^{3+}$. Celelalte actinoide uşoare, în stare de oxidare (IV), sub acţiunea Na_3PO_4 sau NaH_2PO_4, precipită fosfaţi de tipul: $M(HPO_4)_2\cdot xH_2O$ (M = U, Np, Pu), care prin calcinare trec în MP_2O_7. La plutoniu (IV) s-a sintetizat şi compusul $Pu_2H(PO_4)_3\cdot xH_2O$, iar în soluţii apoase de acid fosforic s-a identificat $[Pu(HPO_4)_4]^{4-}$.

Combinaţii în starea de oxidare (V). Starea de oxidare (V) este caracteristică pentru protactiniu şi neptuniu, fiind cunoscute unele combinaţii şi la uraniu. Se cunosc oxizii Pa_2O_5, U_2O_5 şi Np_2O_5, cel mai impor-

tant fiind Pa_2O_5, care prezintă 5 modificații cristaline, solubil în acid fluorhidric sau sulfuric concentrat. Pentafluorurile de protactiniu, uraniu și neptuniu (PaF_5, UF_5, NpF_5) sînt nestabile la temperaturi înalte, disproporționînd în tetra- și hexafluorurile corespunzătoare. Ele generează combinații complexe de forma : $M^I[AnF_6]$ și $M^I_3[AnF_8]$, unde An = Pa, U, Np. Dintre ele, cele mai stabile la hidroliză sînt combinațiile complexe ale protactiniului. Pentacloruri și pentabromuri se cunosc numai la protactiniu și uraniu, extrem de sensibile la umiditate, care hidrolizează în soluție apoasă. La cele de uraniu reacția este însoțită de disproporționare. Singura pentaiodură cunoscută în cadrul actinoidelor este cea de protactiniu — PaI_5.

Dintre sărurile oxoacizilor se menționează oxoazotații : $PaO(NO_3)_3 \cdot nH_2O$, $NpO(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ și sulfato-complecșii : $H_3[PaO(SO_4)_3]$ și $H[PaO(SO_4)_2]$.

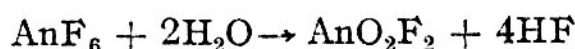
Combinațiile de neptuniu (V) sînt stabile numai în soluții concentrate de acid clorhidric sau azotic, cînd prezintă o colorație albastră-verzuie. În mediu de acid sulfuric disproporționează trecînd în compuși tetra- și hexavalenți. În soluție apoasă, combinațiile de neptuniu (V) hidrolizează trecînd în compuși conținînd ionul NpO_2^+, cum sînt NpO_2Cl, NpO_2NO_3 etc.

Combinații în starea de oxidare (VI). Starea de oxidare (VI) este caracteristică, în special, pentru uraniu și plutoniu, fiind întîlnită și la neptuniu și americiu, mai rar sub formă de cation An^{6+}, cel mai frecvent sub formă de ioni AnO_2^{2+}, ca urmare a marii tendințe a compușilor respectivi de a hidroliza. Denumiți *uranil* — UO_2^{2+}, *neptunil* — NpO_2^{2+}, *plutonil* — PuO_2^{2+} respectiv *americil* — AmO_2^{2+}, acești ioni se comportă ca ioni divalenți. Singurul trioxid cunoscut la actinoide este cel de uraniu, UO_3, de culoare galben-aprins, care prezintă 6 forme cristaline și una amorfă. Prin încălzire toate trec în U_3O_8 (uranatul de uran), trigonal, negru-verde, oxidul cel mai stabil al uraniului, la care se ajunge prin calcinarea majorității compușilor de uraniu la 700—1100°C.

Un oxid analog izostructural formează și neptuniul, Np_3O_8. Se cunoaște și un peroxid de uraniu, $UO_4 \cdot 2H_2O$, pulbere alb-galbenă, care se obține prin tratarea sărurilor de uranil cu apă oxigenată.

Uraniul, neptuniul și plutoniul formează și o serie de monohidrați ai trioxizilor, în realitate hidroxizi de actinil : $AnO_3 \cdot H_2O \sim AnO_2(OH)_2$, solubili în acizi minerali cu formare de săruri de actinil. Singurele hexahalogenuri cunoscute la actinoide sînt hexafluorurile UF_6, NpF_6, PuF_6 și hexaclorura de uraniu, UCl_6. Hexafluorurile sînt substanțe volatile, cu puncte de topire joase, fapt pentru care compusul de uraniu UF_6 se utilizează la îmbogățirea prin procedee fizico-chimice (difuziune gazoasă) a uraniului-235, combustibil nuclear.

În contact cu apa, toate hidrolizează puternic, chiar la temperatura ambiantă, cu formare de săruri de actinil :

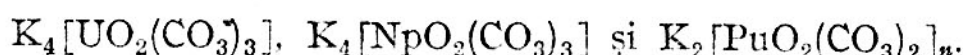


$$AnF_6 + 2H_2O \rightarrow AnO_2F_2 + 4HF$$

La fel se comportă și UCl_6. Hexafluorurile au caracter puternic fluorurant, iar compusul cu uraniu generează complecși cu numere de coordinare mari : $M^I[UF_7]$ și $M^I_3[UF_8]$.

În chimia actinoidelor care pot funcţiona în starea de oxidare (VI), un loc important îl au compuşii de actinil, conţinînd ioni AnO_2^{2+}. Uraniul este singurul actinoid la care s-au sintetizat săruri de actinil cu toţi halogenii, UO_2X_2 ; $X = F, Cl, Br, I$, cristale galbene, fluorescente, delicvescente, uşor solubile în apă, hidrolizabile şi generatoare de combinaţii complexe de tipul : $M_2^I[UO_2X_4]$, $M_3^I[UO_2X_5]$, $M_4^I[UO_2X_6]$; $M^I = Na, K, NH_4$. La neptuniu şi plutoniu s-au preparat derivaţii cu fluor şi clor, NpO_2X_2 şi PuO_2X_2 ; $X = F, Cl$, iar la americiu, numai fluorura de americil, AmO_2F_2.

Ionii de actinil dau naştere la săruri cu numeroşi oxoanioni. Printre aceştia se menţionează carbonaţii de uranil, UO_2CO_3, şi de plutonil, PuO_2CO_3, precum şi o serie de carbonatocomplecşi de actinil, cum sînt :



$$K_4[UO_2(CO_3)_3],\ K_4[NpO_2(CO_3)_3] \text{ şi } K_2[PuO_2(CO_3)_2]_n.$$

Din soluţii de acid azotic s-au separat azotaţi de actinil : $AnO_2(NO_3)_2$; $An = U, Np, Pu, Am$. În particular, azotatul de uranil, $UO_2(NO_3)_2$, se prezintă sub formă de cristale tabulare, galben-lămîie, puternic fluorescente, delicvescente şi solubile în apă. În prezenţă de săruri alcaline, se transformă în săruri complexe de tipul $M^I[UO_2(NO_3)_3]$.

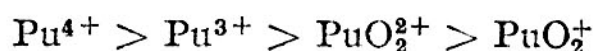
Uraniul (VI) formează un sulfat de uranil, $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$ — cristale rombice de culoare galben-lămîie, solubile în apă, care hidrolizează cu caracter acid. Se cunosc şi sulfaţi de neptunil, $NpO_2SO_4 \cdot xH_2O$ şi de plutonil, PuO_2SO_4, precum şi sulfatocomplecşii : $[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$, $[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$ şi $[PuO_2(SO_4)_3]^{4-}$.

Sub acţiunea hidroxizilor alcalini sau de amoniu, sărurile de uranil precipită diuranaţi de forma $M_2^IU_2O_7$; $M^I = Na, K, Rb, Cs, NH_4$, de culoare portocalie, greu solubili în apă. În mod asemănător se comportă şi sărurile de neptunil şi plutonil, care, în condiţii similare, precipită săruri de dineptunil, $M_2^INp_2O_7 \cdot xH_2O$, brun-roşcate, respectiv săruri de diplutonil, $M_2^IPu_2O_7$; $M^I = Na, NH_4$.

Combinaţii complexe. Capacitatea actinoidelor de a forma combinaţii complexe depinde de sarcina şi mărimea ionului precum şi de tipul ligandului. În general, cu cît raza ionului metalic este mai mică, probabilitatea de complexare creşte, scăzînd pe măsură ce creşte raza ionului. Sarcina ionului metalic are o influenţă inversă, în cazul uraniului şi plutoniului, tendinţa de complexare variind în funcţie de starea de oxidare în ordinea :

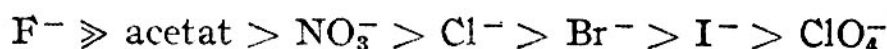


$$U^{4+} > UO_2^{2+} > U^{3+}$$



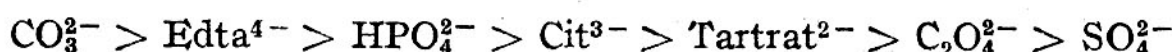
$$Pu^{4+} > Pu^{3+} > PuO_2^{2+} > PuO_2^{+}$$

După capacitatea de complexare, liganzii monodentaţi pot fi situaţi în ordinea :



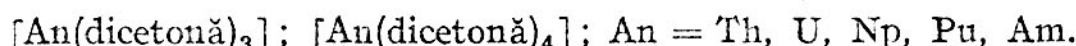
$$F^- \gg \text{acetat} > NO_3^- > Cl^- > Br^- > I^- > ClO_4^-$$

Pentru liganzii polidentaţi ordinea este :



$$CO_3^{2-} > \text{Edta}^{4-} > HPO_4^{2-} > \text{Cit}^{3-} > \text{Tartrat}^{2-} > C_2O_4^{2-} > SO_4^{2-}$$

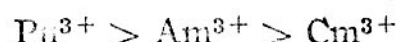
Cele mai stabile combinații complexe pe care le pot forma actinoidele sînt fluorocomplecșii de tip: $M^I[AnF_4]$; An = U, Pu, Am; $M^I_2[AnF_6]$; An = Th—Cm; $M^I_3[AnF_7]$; An = Pa—Pu; $M^I_4[AnF_8]$; An = Th, U, Pu. De asemenea, sînt stabile și combinațiile complexe conținînd liganzi care au ca atom donor oxigenul, cum sînt cele cu β-dicetonele. De exemplu:


[An(dicetonă)$_3$]; [An(dicetonă)$_4$]; An = Th, U, Np, Pu, Am.

O stabilitate bună prezintă și complecșii cu acizi monocarboxilici, cum sînt cei cu acidul acetic de forma $[AnO_2(CH_3COO)_3]^-$; An=U, Np, Pu, Am. Stabilitatea acetaților complecși, în cazul actinoidelor în stare de oxidare (VI), variază în ordinea:


$$UO_2^{2+} > NpO_2^{2+} > PuO_2^{2+}$$

iar în cazul actinoidelor în starea de oxidare (III), în ordinea:


$$Pu^{3+} > Am^{3+} > Cm^{3+}$$

Dintre compușii organometalici se menționează cei cu pentadienilul de forma: $An(C_5H_5)_4$; An = Th, Pa, U, Np, și $An(C_5H_5)_3$; An = U, Pu, Am, Cm, Bk, Cf.

12.3. Transactinoidele și superactinoidele

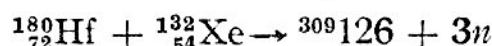
Pe bază de calcule s-a acreditat ideea existenței unor elemente supergrele cu $Z > 103$ și posibilitatea formării perioadei a opta cu elemente avînd $Z > 118$, iar odată cu elementul 125 să aibă loc ocuparea învelișului electronic $5g$ care s-ar termina cu elementul 154.

În urma unor calcule teoretice complicate efectuate cu ajutorul computerelor, s-a dedus că elementele tranziționale din cea de-a IV-a serie, cu $Z = 104-112$, au electronul distinctiv situat într-un orbital $6d$, avînd o comportare analoagă cu elementele situate între Hf—Hg. Deși formal sînt elemente din blocul d, au fost tratate în această secțiune.

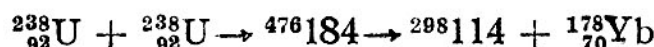
Următoarele elemente, cu $Z = 113-118$, își completează învelișul electronic $7p$, urmînd să manifeste comportări comparabile cu ale elementelor aflate între Tl—Rn. În continuare, ar urma construirea unei noi perioade, a opta, care ar începe cu elementele 119 și 120, omologi ai metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase și ar continua cu elementele 121 pînă la 154, o nouă serie tranzițională de 32 de elemente „superactinoide", în care electronul distinctiv se va afla într-un orbital $5g$ care, foarte probabil, se va ocupa simultan cu orbitalul $6f$, fără a se mai distinge între ele.

Sinteza acestor nuclee se realizează cu ajutorul reacțiilor nucleare cu ioni grei, pe baza următoarelor modele:

— *reacții cu formarea nucleului compus*. De exemplu:

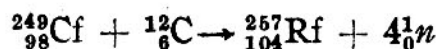

$${}^{180}_{72}Hf + {}^{132}_{54}Xe \rightarrow {}^{309}126 + 3n$$

— *reacții de tip fuziune-fisiune*, cînd nucleul țintă fuzionează cu nucleul proiectil și, după aceea, fisionează. De exemplu:


$${}^{238}_{92}U + {}^{238}_{92}U \rightarrow {}^{476}184 \rightarrow {}^{298}114 + {}^{178}_{70}Yb$$

Dintre elementele transactinoide au fost sintetizate şi studiate următoarele:

— *Rutherfordiu* (Rf) s-a obţinut prin iradierea californiului-249 cu ioni de ^{12}C, pe baza reacţiei nucleare:



$$^{249}_{98}Cf + ^{12}_{6}C \rightarrow ^{257}_{104}Rf + 4^{1}_{0}n$$

Nucleul ^{257}Rf are $T = 4,5$ s şi emite radiaţii α. Chimic el se comportă asemănător cu hafniul.

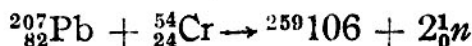
— *Hahniul* (Ha) s-a sintetizat prin iradierea californiului 249 cu ioni de ^{15}N, pe baza reacţiei:



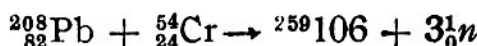
$$^{249}_{98}Cf + ^{15}_{7}N \rightarrow ^{260}_{105}Ha + 4^{1}_{0}n$$

Nucleul ^{260}Ha are $T = 1,6$ s, emite radiaţii α de 9 MeV şi prezintă fisiune spontană ~20%.

— *Elementul 106* se obţine prin iradierea plumbului 207 sau 208 cu ioni ^{54}Cr, cînd rezultă $^{259}106$ cu $T = 7$ milis, emiţător α-activ:



$$^{207}_{82}Pb + ^{54}_{24}Cr \rightarrow ^{259}106 + 2^{1}_{0}n$$



$$^{208}_{82}Pb + ^{54}_{24}Cr \rightarrow ^{259}106 + 3^{1}_{0}n$$

Se cunoaşte şi nuclidul $^{263}106$, cu $T = 0,9$ s, emiţător α-activ.

În sistemul periodic elementele 104—109 sînt notate şi nominalizate şi astfel: $_{104}$Unq-unilquadium; $_{105}$Unp-unilpentium; $_{106}$Unh-unilhexium; $_{107}$Uns-unilseptium; $_{108}$Uno-uniloctium; $_{109}$Unn-unilnonium.

13. Hidruri metalice

Datorită particularităţilor electronice ale atomului de hidrogen, care dispune de un singur orbital atomic 1s, neavînd nivele electronice interioare şi posedînd electronegativitatea 2,1, comparabilă cu a borului şi carbonului, hidrogenul se combină, în condiţii bine determinate, cu majoritatea metalelor, formînd *hidruri*, combinaţiile cele mai simple ale elementelor, cu o mare varietate de tipuri structurale şi proprietăţi specifice. De fapt hidruri veritabile conţinînd ionul hidrură H^- sînt numai combinaţiile hidrogenului cu metalele puternic electropozitive.

Compuşii hidrogenului cu celelalte metale, în special tranziţionale, care nu conţin ionul hidrură sînt sisteme complexe, interstiţiale, formate din mai multe faze, în general nestoechiometrice, care uneori capătă proprietăţi analoage aliajelor, numindu-se impropriu hidruri. Limitele între aceste categorii nefiind întotdeauna bine conturate, o clasificare riguroasă a lor este dificil de realizat. Totuşi, în linii mari distingem: *hidruri ionice, covalente, interstiţiale* (metalice), *intermediare* între cele interstiţiale şi cele ionice sau covalente şi *hidruri anionice.*

13.1. Hidruri ionice

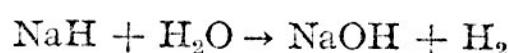
După cum s-a menţionat, în reacţie cu hidrogenul numai metalele alcaline şi alcalino-pămîntoase, în afară de beriliu şi magneziu, au capacitatea de a forma hidruri ionice veritabile. Această comportare se datoreşte faptului că hidrogenul, care dispune de o foarte mică afinitate pentru electroni spre a forma ioni de hidrură H^-, numai în reacţie cu elementele puternic electropozitive, caracterizate prin cele mai mici energii de ionizare, poate realiza configuraţii în care să fie prezenţi ioni de M^{n+} şi H^-.

Structural, hidrurile alcaline, substanţe solide incolore, cristalizează în reţea cubică de tip NaCl. Cele de calciu, stronţiu şi bariu sînt albicenuşii şi cristalizează într-o reţea cu simetrie ortorombică, în cadrul căreia, ionii metalici sînt împachetaţi într-o reţea hexagonal-compactă uşor deformată, iar ionii de hidrură H^- sînt dispuşi în golurile reţelei

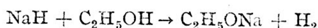
cristaline. Dihidrura de magneziu, substanță albă nevolatilă, posedă o rețea tetragonală de tip rutil și are proprietăți intermediare între cele care le prezintă BeH_2 covalentă și restul dihidrurilor din grupă, ionice. Avînd entalpiile de formare negative, hidrurile ionice sînt exoterme. În grupe, stabilitatea termică a lor scade cu creșterea caracterului electropozitiv al metalului, asemănător cu modul de variație a căldurilor de formare, hidrura de litiu și cele ale metalelor alcalino-pămîntoase propriu-zise, fiind mai stabile decît cele alcaline. Dealtfel, între stabilitățile hidrurilor alcaline și ale fluorurilor alcaline, există o mare asemănare.

Prin încălzire, hidrurile ionice se descompun înainte de atingerea punctului de topire, cu excepția hidrurii de litiu, cea mai stabilă dintre hidrurile ionice, care se topește fără descompunere. Hidrura de magneziu, deși compactă, este stabilă în aer, iar în stare fin divizată se aprinde. Spre deosebire de hidrurile alcaline care la temperaturi relativ înalte se descompun în elemente, hidrurile metalelor alcalino-pămîntoase, pe măsură ce se descompun în componente, metalul rezultat formează, cu dihidrura în exces, o soluție solidă. Topite, hidrurile ionice disociază în ioni de M^{n+} și H^-, prezentînd conductibilități mari, iar la electroliză separă metal la catod și degajă hidrogen la anod. Hidrura de sodiu se remarcă și prin faptul că se dizolvă în hidroxid de sodiu topit.

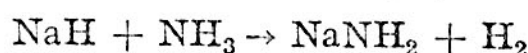
Insolubile în solvenți inerți, cu excepția hidrurii de magneziu, puțin solubile în eter, hidrurile ionice reacționează energic cu apa, alcoolii, amoniacul și dioxidul de sulf, cu degajare de hidrogen. De exemplu:



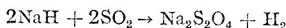
$$NaH + H_2O \rightarrow NaOH + H_2$$



$$NaH + C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5ONa + H_2$$

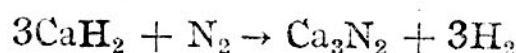


$$NaH + NH_3 \rightarrow NaNH_2 + H_2$$



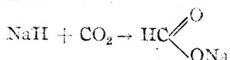
$$2NaH + 2SO_2 \rightarrow Na_2S_2O_4 + H_2$$

Asemănător reacționează și hidrura de magneziu cu apa și metanolul. Spre deosebire de hidrura de litiu, care nu este atacată de halogeni, sau de acidul clorhidric gazos, hidrurile alcaline se aprind spontan în fluor sau în clor, iar cele alcalino-pămîntoase reacționează la cald cu halogenii, sulful și fosforul. Cu azotul reacționează la cald numai hidrura de litiu și dihidrurile metalelor alcalino-pămîntoase, formînd azoturi (Li_3N, Ca_3N_2 etc.). De exemplu:

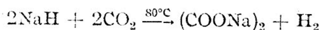


$$3CaH_2 + N_2 \rightarrow Ca_3N_2 + 3H_2$$

Hidrurile alcaline reacționează și cu dioxidul de carbon, rezultînd formiat, iar la 80°C oxalat:



$$NaH + CO_2 \rightarrow HC\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow ONa\end{smallmatrix}$$



$$2NaH + 2CO_2 \xrightarrow{80°C} (COONa)_2 + H_2$$

Datorită ionului hidrură H^-, care are un potențial de oxido-reducere de −2,23 V, hidrurile ionice se situează printre cei mai activi agenți reducători, putînd înlocui metalele alcaline, în special sodiul în reducerile din chimia organică.

13.2. Hidruri covalente

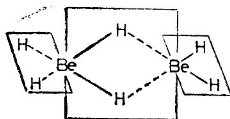
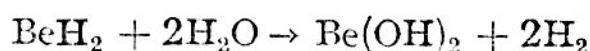


Fig. 13.1. Structura hidrurii de beriliu.

Beriliul și elementele din grupele III*A* — VI*A* formează cu hidrogenul compuși moleculari covalenți. Dintre ele, hidrura de beriliu — $(BeH_2)_n$ și hidrura de aluminiu — $(AlH_3)_n$ sînt polimeri cu punți de hidrogen (fig. 13.1).

La preparare, în cazul aluminiului, inițial se obține monomerul AlH_3 care se polimerizează repede la $(AlH_3)_n$, substanță necristalizată, autoinflamabilă.

Hidrurile de beriliu și de aluminiu — substanțe albe, amorfe și nevolatile, se descompun termic în elemente la 125°C respectiv 105°C, hidrura de beriliu fiind insolubilă în eter, pe cînd cea de aluminiu este ușor solubilă. Apa și metanolul descompun hidrura de beriliu cu degajare de hidrogen :

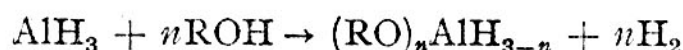


$$BeH_2 + 2H_2O \rightarrow Be(OH)_2 + 2H_2$$



$$BeH_2 + 2CH_3OH \rightarrow Be(OCH_3)_2 + 2H_2$$

În reacție cu alcoolii, hidrura de aluminiu formează alcoxohidruri mixte și degajă hidrogen :

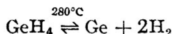


$$AlH_3 + nROH \rightarrow (RO)_nAlH_{3-n} + nH_2$$

Din grupa III*A*, galiul mai formează un dimer Ga_2H_6 — lichid volatil, iar indiul un polimer $(InH_3)_n$ — substanță albă, stabilă termic pînă la 80°C, cînd se descompune în componente.

Metalele din grupele IV*A*—VI*A* formează hidruri moleculare de tip MH_{8-n}, unde $n = 4$, 5, 6, și anume: GeH_4, SnH_4, PbH_4, SbH_3, BiH_3 și PoH_2, care spre deosebire de celelalte hidruri covalente, în condiții normale, se găsesc sub formă de gaze incolore, toxice, ușor volatile, hidrurile de germaniu și stibiu avînd miros caracteristic și neplăcut. Se lichefiază la temperaturi scăzute și se descompun termic în elemente la ușoară încălzire, hidrurile de plumb, bismut, și poloniu, chiar la temperatura camerei. Efectuînd descompunerea termică a hidrurilor gazoase în tuburi de sticlă, pe pereții lor se depun pelicule fine sub forma unor oglinzi metalice.

De exemplu :



$$GeH_4 \overset{280°C}{\rightleftharpoons} Ge + 2H_2$$

Hidrura de stibiu, foarte solubilă în eter și benzen, se descompune chiar sub acțiunea luminii și arde cu flacără verzuie palidă, trecînd în Sb_2O_3. De asemenea, ea se descompune și în contact cu apa, amoniacul, acidul clorhidric, halogenii, sulful, seleniul și permanganatul de potasiu. În contact cu hidroxizii alcalini sau cu acidul sulfuric se descompune și hidrura de bismut.

Hidrurile din seria MH_{8-n} au, de asemenea, caracter reducător. În acest sens, hidrura de staniu reduce $AgNO_3$, $AuCl_3$, $HgCl_2$ și alți compuși chimici.

13.3. Hidruri interstițiale

Metalele tranziționale din grupele IV*B*—VIII*B*, în stare fin divizată, absorb hidrogenul la temperaturi ce variază de la metal la metal, generînd hidruri metalice, sisteme interstițiale de compoziție nestoechiometrică, în realitate faze de soluții solide de hidrogen în metalul respectiv. Substanțe solide care, în general, nu sînt bine definite, hidrurile interstițiale au aspect metalic și culoare alb-argintie, pînă la cenușiu-neagră. Densitățile lor au valori mai mici decît ale metalelor pure, se sfărîmă cu ușurință, iar conductibilitățile lor sînt apropiate de ale metalelor de bază. În aer se oxidează lent, iar la cald, sub acțiunea apei, se descompun cu degajare de hidrogen.

Cele mai interesante faze de soluții solide le întîlnim în cadrul sistemelor formate de metalele tranziționale, din subgrupele IV*B*—V*B*, cu hidrogenul (tabelul 13.1). În funcție de temperatură, fazele păstrează rețeaua metalului de bază (hexagonal-compactă sau cubică-centrată), în unele faze, prin distorsionare rețelele avînd simetria tetragonală sau ortorombică.

Dintre hidrurile acestor elemente, cele de vanadiu in stare fin divizată sînt mai puțin inflamabile decît pulberile metalice pure. Sub acțiunea electricității statice și a focului, ele se aprind ușor și ard, nemaiputînd fi stinse cu mijloace obișnuite, ci numai cu agenți speciali, cum ar fi dolomita măcinată. În contact cu apa, dioxidul de carbon sau hidrocarburile clorurate, reacționează cu explozie puternică.

Tabelul 13.1

Faze de soluții solide în sistemele metal-hidrogen, la metalele tranziționale din grupele IV B — V B.

Subgrupa IVB				
Metalul	Structura metalului	Faza	Compoziția	Structura
Ti	α-hexagonală (<885°C) β-cubică-centrată (>885°C)	α	$TiH_{0-0,087}$	Hexagonală
		β	$TiH_{0,1-1}$	Cubică centrată
		γ	$TiH_{1,5-1,97}$	Cubică cu fețe centrate
Zr	α-hexagonală (<885°C) β-cubică-centrată (>865°C)	α	Zr-H(saturat)	Hexagonală
		β	Zr-H (20%)	Cubică centrată
		γ	ZrH	Tetragonală
		δ	$ZrH_{1,59-1,67}$	Cubică (fluorină)
		ε	$ZrH_{1,65-2,0}$	Cubică (fluorină) distorsionată tetragonal
Hf	α-hexagonală (aproape compactă) β-cubică-centrată (870°C)	α	$HfH_{0-0,02}$	Hexagonală compactă
		δ	$HfH_{1,63-1,81}$	Cubică (cfc)
		ε		Tetragonală cu fețe centrate

Subgrupa VB				
Metalul	Structura metalului	Faza	Compoziția	Structura
V	Cubică centrată	α	$VH_{0,05}$	Cubică centrată
		α+β	$VH_{0,05-0,46}$	——
		β	$VH_{0,47-0,80}$	Tetragonal centrată
		γ	$VH_{0,90-1,80}$	Cubică compactă
Nb	Cubică centrată	α	$NbH_{0-0,11}$	Cubică centrată
		α+α'	$NbH_{0,11-0,7}$	——
		β	$NbH_{0,6-0,8}$	Ortorombic cu simetric cubică distorsionată
			NbH_2	Cubică (fluorină)
Ta	Cubică centrata	α	$TaH_{0-0,2}$	Cubică centrată
		α+β	$TaH_{0,2-0,6}$	——
		β	$TaH_{0,6-0,81}$	Ortorombic

Dintre metalele din subgrupa VI*B*, numai cromul absoarbe hidrogen, chiar la temperatura camerei, iar la prepararea cromului pe cale electrolitică rezultă două tipuri de hidruri de inserție: CrH — hexagonală de tip anti-NiAs și CrH_2 — cubică cu fețe centrate, fiind metastabile.

În grupa VII*B*, pînă în prezent, nu a fost pusă în evidență nici o hidrură definită. În schimb, tehnețiul și reniul formează compuși K_2TcH_9 și K_2ReH_9 — produși albi, ultimul fiind mai stabil și avînd o structură cu reniul, în centrul unei prisme trigonale (fig. 13.2.)

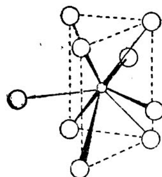


Fig. 13.2. Structura anionului ReH_9^{2-}.

Fierul, cobaltul și nichelul fac parte dintre metalele cu capacitate mică de dizolvare a hidrogenului, fără modificarea rețelei metalului de bază. În general, la temperaturi joase are loc un proces de absorbție fizică a hidrogenului care se fixează prin forțe van der Waals, iar la temperaturi ridicate se produce absorbție, care la început decurge rapid. Mai ales în cazul fierului, pătrunderea hidrogenului în rețeaua metalică are loc chiar prin decapare cu acid, la acoperirea electrolitică, dar mai ales la obținerea metalului pe cale electrolitică. Existența hidrurilor de tipul FeH_2, FeH_3, FeH_6, CoH_2, CoH, NiH_4 și NiH_2 a fost recent infirmată de lucrări de specialitate.

Deși afinitatea metalelor platinice pentru hidrogen este redusă, ele absorb cantități importante de hidrogen, chiar la temperatura ordinară, cînd se găsesc sub formă de pulberi sau de catod compact, în produsele de electroliză în mediu apos. Prin aceasta, rețeaua lor nu se modifică dar se dilată puțin, rezultînd un adevărat aliaj în care hidrogenul este atomic și ocupă interstițiile rețelelor. Dintre metalele platinice, rodiul și iridiul absorb cel mai puțin hidrogenul. Pulberile de ruteniu și osmiu precum și catozii compacți confecționați din aceste metale absorb hidrogenul pînă la 186°C respectiv 208°C.

Paladiul absoarbe cel mai bine hidrogenul, respectiv un volum de paladiu absoarbe 2800 volume de hidrogen la temperatura camerei, formînd soluții solide de compoziția $PdH_{0,6-1,0}$ cu rețele cubice de tip NaCl, prin aceasta deosebindu-se net de platină și asemănîndu-se cu metalele tranziționale din grupele IV*B*—V*B*. Cantități foarte mari de hidrogen se absorb mai ales la electroliza unei soluții acide sau bazice, pe pulbere sau pe buretele de paladiu sau pe paladiul coloidal. Din punct de vedere chimic, hidrogenul absorbit pe paladiu este foarte activ, putînd reduce numeroase substanțe care, în mod normal, nu reacționează cu hidrogenul molecular.

13.4. Hidruri intermediare între cele ionice sau covalente

Metalele din grupele III*B*, I*B*, II*B*, lantanoidele și actinoidele formează hidruri intermediare cu comportare între cele interstițiale și cele ionice sau covalente. Acționînd asupra elementelor din grupa III*B* și a

lantanoidelor, la început hidrogenul se dizolvă în metalul respectiv și ulterior formează dihidrură, LnH_2, cu structură cubică de tip fluorină. La un exces de hidrogen, lantanoidele ușoare (La, Ce, Nd, Sm) pot fixa în continuare hidrogen, rezultînd o fază unică omogenă LnH_2-LnH_3, pe cînd dihidrurile de ytriu și a celorlalte lantanoide, cu excepția EuH_2 și YbH_2, se transformă în trihidruri, LnH_3, cu structură hexagonală.

În principal, ele se caracterizează prin proprietăți magnetice și electrice deosebite, odată cu creșterea conținutului de hidrogen comportîndu-se ca semiconductori. Față de hidrogen, actinoidele se comportă asemănător cu lantanoidele, în sensul că inițial se formează dihidruri (AcH_2, NpH_2, PuH_2, AmH_2, CmH_2) cu rețele cubice de tip fluorină și apoi rezultă trihidruri, care sînt fie hexagonale (NpH_3, PuH_3, AmH_3) sau sînt cubice cu fețe centrate, de tip $\beta-W$ (PaH_3, β-UH_3).

Elementele din grupa I*B* formează numai hidruri de tip MH. Dintre ele CuH — de culoare neagră, cu rețea cubică cu fețe centrate, nevolatilă, este foarte instabilă. Uscată la 55°C, se descompune încet, iar la 110°C cu explozie, descompunerea putînd fi spontană în atmosferă de hidrogen. AgH și AuH au fost identificate numai în fază gazoasă, pe cale spectroscopică.

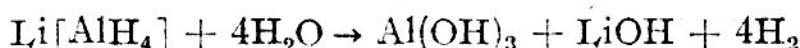
Elementele din grupa II*B* formează dihidruri MH_2 — substanțe solide de culoare albă a căror stabilitate scade în grupă cu numărul atomic al metalului, la fel ca în grupa II*A*. Astfel, HgH_2 este cel mai nestabil și se descompune în elemente chiar la —90°C, CdH_2 la —20°C, iar ZnH_2 la 80°C precum și sub acțiunea apei, acizilor sau bazelor.

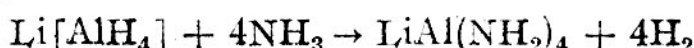
13.5. Hidruri anionice sau complexe

Trihidrurile metalelor din grupa III*A*, în reacție cu hidrurile metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase și altele formează hidruri anionice de formă generală $M^{n+}[M^{III}H_4]_n$, unde M^{III} = Al, Ga, In, Tl, iar M^{n+} = $= Li^+$, Na^+, K^+, Cs^+, Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Mn^{2+}, U^{4+} etc. Compușii cu aluminiul $M^{n+}[AlH_4]_n$ se numesc *alanați* sau *hidruroaluminați* și sînt cei mai importanți.

Structural conțin ionul $[AlH_4]^-$, în care aluminiul este coordinat tetraedric de 4 hidrogeni și cristalizează în rețele tetragonale de tip zircon, uneori distorsionate, avînd ca poliedru de coordinare dodecaedrul trigonal. Totodată, în cadrul moleculei de alanat se disting și două legături σ delocalizate (Al—H—Al), neliniare, tricentrice, bielectronice.

Alanații metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase se prezintă sub forma unor substanțe pulverulente sau cristaline, incolore, stabile în aer uscat la temperatura ordinară, puternic reducătoare și foarte sensibile la umiditate, alcooli și amoniac lichid, cînd se descompun cu degajare de hidrogen. De exemplu:

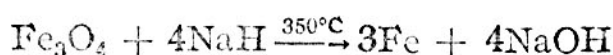

$$Li[AlH_4] + 4H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + LiOH + 4H_2$$


$$Li[AlH_4] + 4NH_3 \rightarrow LiAl(NH_2)_4 + 4H_2$$

În prezența unor solvenți organici, reacția cu apa poate fi moderată. Alanații sînt ușor solubili în solvenți organici (eteri, tetrahidrofuran, dioxan etc.), cînd rezultă soluții foarte stabile. Dintre alanați cel mai important este compusul cu litiu, $Li[AlH_4]$, iar dintre hidrurile anionice cu alte elemente centrale, se menționează $Li[GaH_4]$, un reducător mai moderat decît analogul cu aluminiu, $Li[InH_4]$ și $Li[TlH_4]$, substanțe de asemenea albe, cu caracter reducător.

13.6. Întrebuințări

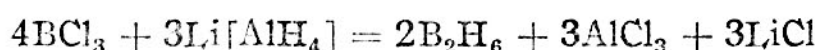
Hidrurile alcaline, în special hidrura de sodiu, cea mai importantă dintre ele, se utilizează în locul sodiului, în sinteze organice cum sînt reacțiile de condensare, prepararea aminoacizilor și cetonelor, polimerizarea butadienei și altele. Prin dizolvare în sodiu topit, hidrura de sodiu se folosește ca material de decapare, deoarece la 350°C reduce oxizii metalici:



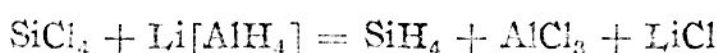
$$Fe_3O_4 + 4NaH \xrightarrow{350°C} 3Fe + 4NaOH$$

În general, hidrurile ionice sînt agenți reducători energici. Hidrura de calciu se utilizează cu succes la prepararea, uscarea și purificarea hidrogenului, precum și la eliminarea urmelor de apă din unii solvenți organici (benzen, toluen, CCl_4). În metalurgie, CaH_2 se utilizează ca agent reducător la prepararea unor metale (Ti, Zr, V, Nb, Ta, U) din oxizii lor, ca dezoxidant al cromului și desulfurant al fierului și oțelurilor. Hidrura de bariu este un bun catalizator al reacțiilor de hidrogenare și dehidrogenare. Hidrurile interstițiale de vanadiu se utilizează drept catalizator în procesele de hidrogenare a stirenului și la fabricarea unor aliaje speciale.

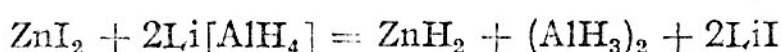
Hidrurile anionice, în special alanatul de litiu, fiind ușor solubile în solvenți organici, se utilizează ca soluții cu caracter puternic reducător în chimia organică și ca agenți de hidrogenare în chimia anorganică. Cu ajutorul $Li[MH_4]$, aldehidele și cetonele se reduc la alcooli, esterii la alcooli primari și nitrilii la amine. De asemenea, el se folosește la sinteza boranilor, silanilor, germanilor și altor hidruri metalice:



$$4BCl_3 + 3Li[AlH_4] = 2B_2H_6 + 3AlCl_3 + 3LiCl$$



$$SiCl_4 + Li[AlH_4] = SiH_4 + AlCl_3 + LiCl$$

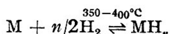


$$ZnI_2 + 2Li[AlH_4] = ZnH_2 + (AlH_3)_2 + 2LiI$$

Soluția eterică a $Li[GaH_4]$ reduce acetamida și acetonitrilul la etilenamine, acidul butiric la alcool butilic, acetona la alcool izopropilic și chinona la hidrochinonă. Fiind un agent reducător mai moderat ca $Li[AlH_4]$, nu reduce aldehidele, cetonele, esterii și nitrilii aromatici.

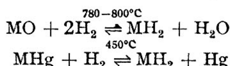
13.7. Metode de obţinere

Majoritatea hidrurilor metalice, în special cele alcaline, alcalino-pămîntoase şi tranziţionale se obţin prin sinteză, direct din elemente, la temperaturi determinate în funcţie de specia metalică:



$$M + n/2H_2 \overset{350-400°C}{\rightleftharpoons} MH_n$$

Hidrurile metalelor alcalino-pămîntoase se obţin prin încălzirea oxizilor sau a amalgamelor MHg în atmosferă de hidrogen:

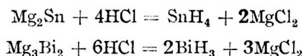


$$MO + 2H_2 \overset{780-800°C}{\rightleftharpoons} MH_2 + H_2O$$

$$MHg + H_2 \overset{450°C}{\rightleftharpoons} MH_2 + Hg$$

Hidrurile covalente ale elementelor din grupele IV*A*—V*A* se obţin prin acţiunea acizilor minerali asupra unor combinaţii intermetalice.

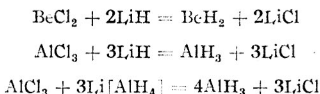
De exemplu:



$$Mg_2Sn + 4HCl = SnH_4 + 2MgCl_2$$

$$Mg_3Bi_2 + 6HCl = 2BiH_3 + 3MgCl_2$$

Hidrurile de beriliu şi ale elementelor din grupa III *A* se obţin prin reacţii de dublu schimb cu hidruri alcaline sau hidruri complexe. De exemplu:



$$BeCl_2 + 2LiH = BeH_2 + 2LiCl$$

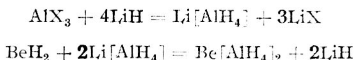
$$AlCl_3 + 3LiH = AlH_3 + 3LiCl$$

$$AlCl_3 + 3Li[AlH_4] = 4AlH_3 + 3LiCl$$

Hidrurile interstiţiale se obţin şi prin disocierea unor halogenuri ($TaCl_5$, $ThCl_4$ etc.) pe fir de platină incandescentă, în atmosferă de hidrogen.

Hidrurile covalente şi cele interstiţiale se pot obţine şi prin electroliza unei soluţii de acid sulfuric diluat (H_2SO_4 $n/10$) cu electrozi confecţionaţi din metalul a cărui hidrură se sintetizează. Hidrogenul atomic degajat reacţionează cu catodul, rezultînd hidrura metalică.

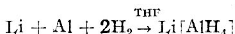
Hidrurile anionice se obţin prin reacţia dintre hidrurile alcaline şi trihalogenurile elementelor din grupa III*A* sau prin reacţia de dublu schimb între o hidrură ionică şi una anionică. De exemplu:



$$AlX_3 + 4LiH = Li[AlH_4] + 3LiX$$

$$BeH_2 + 2Li[AlH_4] = Be[AlH_4]_2 + 2LiH$$

Cel mai economic procedeu de obţinere a alanaţilor alcalini constă din tratarea pulberii de aluminiu şi a metalului alcalin, în mediu de tetrahidrofuran, la 140°C şi în atmosferă de hidrogen:



$$Li + Al + 2H_2 \xrightarrow{THF} Li[AlH_4]$$

14. Boruri metalice

Element cu electronegativitate apreciabilă (2,01), borul se combină cu aproape toate metalele, formînd, în majoritatea cazurilor, mai ales cu metalele tranziţionale, mai multe tipuri de boruri (tabelul 14.1). În funcţie de conţinutul în bor, acestea pot fi clasificate în: boruri interstiţiale şi boruri intermetalice.

14.1. Structură

În principal, structura borurilor este determinată de dimensiunile atomilor de bor şi de metal, precum şi de tendinţa accentuată a atomilor de bor de a se lega între ei.

Borurile interstiţiale sînt tipice metalelor tranziţionale şi ele rezultă în cazurile cînd rapoartele M/B depăşesc valoarea 2 sau 3. Acestea sînt, de regulă, soluţii solide nestoechiometrice, ale căror reţele conţin atomii de bor izolaţi, în lanţuri sau în planuri (tabelul 14.2).

— Reţelele borurilor de tip M_4B, M_3B şi M_2B au incluşi atomii de bor izolaţi, la distanţe care nu permit formarea de legături B—B. Dintre ele, cele mai importante sînt reţelele borurilor de tip M_3B şi M_2B. Primele nu păstrează structura metalului de bază, ci adoptă pe cea ortorombică a cementitei (Fe_3C). Borurile dimetalice, M_2B, cristalizează în reţele tetragonale de tip $CuAl_2$, în care metalul formează straturi de antiprisme pătratice, iar atomii de bor se află izolaţi în interstiţiile dintre aceste straturi, ca atomi izolaţi. Numai Be_2B prezintă reţele cubice de tip antifluorină. Crescînd conţinutul în bor şi dimensiunile atomilor metalici, atomii de de bor tind să se unească, spre a forma succesiv perechi, lanţuri izolate în zigzag, lanţuri ramificate, lanţuri duble sau reţele stratificate (fig. 14.1).

— Borurile de tip M_3B_2 formează reţele tetragonale în cadrul cărora atomii de bor se găsesc sub formă de perechi izolate.

— Monoborurile MB, tipice majorităţii metalelor tranziţionale din grupele IV*B*—VIII*B*, constau din reţele ortorombice care conţin atomii

Tabelul 1.41

Borurile elementelor.

LiB_4 LiB_6	Be_2B Be_4B BeB_2 BeB_6 BeB_{12}											B	B_4C $B_{13}C_2$ $B_{12}C_3$	BN	B_2O_3	BF_3	Ne
NaB_6	MgB_2 MgB_6 Mg_3B_2											AlB_2 AlB_4 AlB_{10} AlB_{12}	B_4Si B_3Si B_6Si_3 $B_{12}Si_2$ $B_{12}Si$	BP $B_{12}P_2$ $B_{13}P_2$	S	BCl_3	Ar
KB_6	CaB_2 CaB_4 CaB_6	ScB_2 ScB_6 ScB_6 ScB_{12}	TiB TiB_2 Ti_2B Ti_2B Ti_3B_4	VB VB_2 V_2B V_3B_2 V_3B_4	CrB CrB_2 Cr_2B Cr_3B_2 Cr_3B_4 Cr_4B	MnB MnB_2 Mn_2B Mn_3B_4 Mn_3B_2 MnB_4	FeB FeB_2 Fe_2B	CoB Co_2B Co_3B	NiB NiB_{12} Ni_2B Ni_3B Ni_2B_2	CuB_{22} Cu_2B_2 CuB_2	Zn	Ga	Ge	BAs B_6As $B_{13}As_2$	Se	BBr_3	Kr
RbB_6	SrB_6	YB_2 YB_4 YB_6 YB_{12} YB_{66}	ZrB ZrB_2 Zr_3B_4 ZrB_6 ZrB_{12}	NbB NbB_2 Nb_2B Nb_3B_2 Nb_3B_4	MoB MoB_2 Mo_2B Mo_3B_2 Mo_2B_5	TcB TcB_2 Tc_3B Tc_7B_3	RuB RuB_2 $Ru_{11}B_6$ Ru_2B_3 Ru_2B_5	RhB RhB_2 Rh_2B Rh_7B_3	Pd_3B Pd_2B Pd_5B_2	AgB_2	Cd	In	Sn	BSb	Te	Bi_3	Xe
CsB_6	BaB_6	La_2B LaB_2 LaB_4 LaB_6 LaB_{12}	HfB HfB_2	TaB TaB_2 Ta_2B Ta_3B Ta_3B_2 Ta_3B_4	WB WB_2 W_2B WB_4 W_2B_5 WB_{12}	ReB ReB_2 Re_7B_3 Re_3B Re_2B_3	OsB OsB_2 Os_2B_5	IrB IrB_2	PtB Pt_2B Pt_3B Pt_3B_2	AuB_2	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

CeB_4 CeB_6 CeB_{12}	PrB_4 PrB_6 PrB_{12}	NdB_4 NdB_6 NdB_{12}	Pm	SmB_4 SmB_6 SmB_{12}	EuB_4 EuB_6	GdB_2 GdB_4 GdB_6 GdB_{12} GdB_{100}	TbB_2 TbB_4 TbB_6 TbB_{12} TbB_{70}	DyB_2 DyB_4 DyB_6 DyB_{12}	HoB_2 HoB_4 HoB_6 HoB_{12} HoB_{70}	ErB_2 ErB_4 ErB_6 ErB_{12}	TmB_4 TmB_6 TmB_{12}	YbB_4 YbB_6 YbB_{12} YbB_{70}	LuB_2 LuB_4 LuB_6 LuB_{12}
ThB_4 ThB_6 ThB_{12} ThB_{66}	Pa	UB_2 UB_4 UB_6 UB_{12}	NpB_2 NpB_4 NpB_6 NpB_{12}	PuB_2 PuB_4 PuB_6 PuB_{12} PuB_{100}	AmB_4 AmB_6	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

de bor sub formă de lanţuri simple în zigzag, fiecare atom de bor aflîndu-se în mijlocul unei prisme trigonale, ale cărei colţuri sînt ocupate de atomi metalici, în ansamblu reţeaua putînd fi considerată ca hexagonal-compactă deformată. Varietăţile α-MoB şi α-WB se deosebesc numai prin faptul că adoptă reţea cristalină tetragonală. În cazul metalelor platinice, RhB şi PtB cristalizează în reţele hexagonale de tip anti-NiB, în care atomii de bor au împachetare hexagonală, iar IrB în reţea hexagonală de tip $ThSi_2$.

Tabelul 14.2

Clasificarea borurilor interstițiale.

Tipul borurii	Structura cristalină (tipul)	Exemple de boruri
1. Boruri cu atomi de bor izolați		
M_4B	Ortorombică	Cr_4B, Mn_4B
M_3B	Ortorombică (cementită-Fe_3C)	Ta_3B, Re_3B, Co_3B, Ni_3B, Pt_3B
M_2B	Tetragonală ($CuAl_2$)	Ti_2B, Ta_2B, Cr_2B, Mo_2B, W_2B, Mn_2B, Fe_2B, Co_2B, Ni_2B
M_2B	Cubică (CaF_2)	Be_2B
2. Boruri cu perechi de atomi de bor izolate		
M_3B_2	Tetragonală	V_3B_2, Nb_3B_2, Cr_3B_2, Mo_3B_2, Ni_3B_2, Cu_3B_2
3. Boruri cu atomii de bor în lanțuri simple, în zig-zag		
MB	Tetragonală	α-MoB, α-WB
MB	Ortorombică	TiB, VB, NbB, TaB, CrB, β-MoB, β-WB, MnB, FeB, CoB, NiB, RhB, PtB
4. Boruri cu atomii de bor în lanțuri duble în zig-zag		
M_3B_4	Ortorombică	Zr_3B_4, V_3B_4, Nb_3B_4, Ta_3B_4, Cr_3B_4, Mn_3B_4
5. Boruri cu atomii de bor în straturi bidimensionale		
MB_2	Hexagonală	YB_2, TiB_2, ZrB_2, HfB_2, VB_2, NbB_2, TaB_2, CuB_2, MoB_2, WB_2, MnB_2, TcB_2, ReB_2, RuB_2, OsB_2, UB_2
M_2B_5	Hexagonală	Mo_2B_5, W_2B_5, Ru_2B_5, Os_2B_5

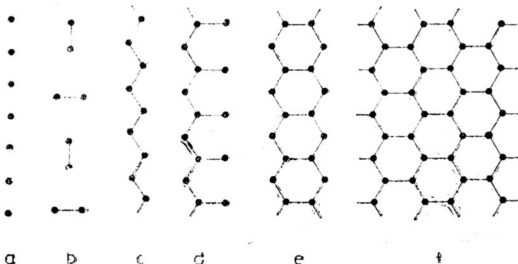


Fig. 14.1. Moduri de formare a borurilor interstițiale:

a — atomi izolați; *b* — perechi de atomi; *c* — lanțuri simple în zig-zag; *d* — lanțuri ramificate; *e* — lanțuri duble; *f* — straturi bidimensionale.

— Borurile de tip M_3B_4, și mai bogate în bor, cristalizează, de asemenea, în rețele ortorombice, numai că ele conțin lanțuri duble constituite din atomi de bor legați în zigzag, de-a lungul axei *c* a celulelor ortorombice. În cadrul acestora, fiecare atom de bor se află în centrul prismelor trigonale, ale căror colțuri sînt ocupate de atomi metalici, și care au fețele rectangulare comune.

— Diborurile metalelor tranziționale MB_2 din grupele IV*B*—VI*B*, din punct de vedere structural, conservă forma hexagonal-compactă a metalului original, atomii de bor mult mai mici, dar de două ori mai numeroși decît cei metalici, ocupînd golurile interstițiale. În acest fel, ei formează straturi hexagonale bidimensionale, dispuse alternativ cu cele hexagonale ale atomilor metalici de-a lungul axei *c*, alcătuind, de fapt, o rețea complementară autonomă (fig. 14.2). În cadrul lor, fiecare atom de bor este înconjurat de **6** atomi metalici, aflați în colțurile unei prisme trigonale, și de **3** atomi de bor vecini.

Borurile intermetalice cu rețele tridimensionale rezultă în cazul[1] cînd raportul atomilor de bor față de cei metalici este mult superior valorii 2. La concentrații mari, atomii de bor tind să se grupeze în octaedrii regulați B_6, sau în ansambluri icosaedrice B_{12}, generînd hexaboruri MB_6 respectiv dodecaboruri metalice MB_{12}. În ambele cazuri, aglomerațiile de atomi de bor se comportă ca atomi izolați de mare dimensiune. Rețelele hexaborurilor MB_6 sînt cubice, centrate, formate din unități de M și B_6 așezate în poziții similare cu ale ionilor de Cs^+ și Cl^-, în rețeaua CsCl (fig. **14.3**). Astfel de rețele adoptă borurile unor elemente alcaline, alcalino-pămîntoase, lantanoide, de toriu, plutoniu etc. Dodecaborurile MB_{12} au structură cubică în care atomii de M și icosaedrii de B_{12} ocupă poziții analoage cu cele ale ionilor de Na^+ și Cl^- în rețeaua clorurii de sodiu (fig. 14.4). Dodecaborurile sînt specifice unor lantanoide (Tb—Lu), actinoide (U, Pu) și unor elemente din grupele III*A*, III*B*, la beriliu și zirconiu.

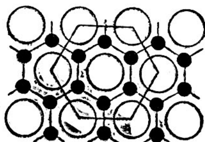


Fig. 14.2. Rețea hexagonal-complementară caracteristică diborurilor interstițiale.

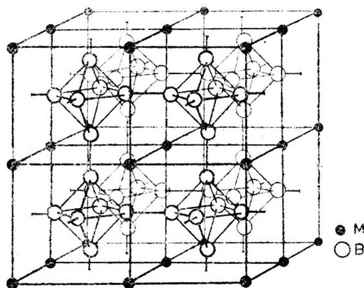


Fig. 14.3. Rețea cubică de tip CsCl, tipică hexaborurilor intermetalice (MB_6) conținînd octaedrii de bor.

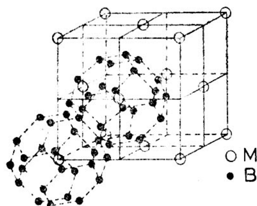


Fig. 14.4. Rețea cubică de tip NaCl, tipică dodecaborurilor intermetalice (MB_{12}) conținînd icosaedre de B_{12}.

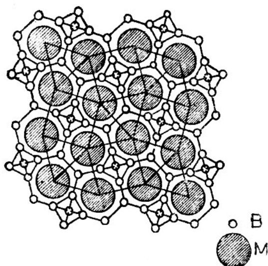
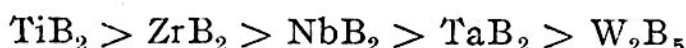


Fig. 14.5. Rețea de tranziție între diboruri și hexaboruri, caracteristică tetraborurilor metalice, conținînd ansambluri de octaedre de bor.

Tetraborurile MB_4 sînt considerate ca avînd o rețea de tranziție între diboruri și hexaboruri și se întîlnesc la un număr restrîns de metale tranziționale, precum și la litiu și calciu (fig. 14.5).

14.2. Proprietăți

Substanțe cu aspect metalic, culoare cenușie, neagră, uneori albargintie strălucitoare, borurile metalice prezintă opacitate și luciu metalic. O proprietate caracteristică remarcabilă a lor este duritatea mare, care, în cazul borurilor metalelor tranziționale din grupele IV*B*—VI*B* poate atinge valoarea diamantului (TiB_2, CrB, MoB, WB). Această proprietate le conferă și o rezistență apreciabilă la uzură, cînd intră în constituția unor componente din industria construcțiilor de mașini. O altă proprietate valoroasă a lor este temperatura înaltă de topire, care, în majoritatea cazurilor, depășește cu circa 1000°C pe cea a metalelor originale. Mai ales mono- și diborurile metalelor tranziționale din grupele IV*B*—VI*B* se evidențiază ca excelente materiale refractare, cele mai înalte puncte de topire fiind înregistrate de HfB_2 (3250°C) și TaB_2 (3150°C). La temperaturi peste 650°C borurile metalice încep să se oxideze, stabilitatea față de oxigen variind în ordinea:



$$TiB_2 > ZrB_2 > NbB_2 > TaB_2 > W_2B_5$$

La 1100—1300°C reacția este rapidă, iar în prezența carbonului formează sisteme ternare denumite *carboboruri*, de tip M_2B_2C sau M_2BC. Bune conducătoare din punct de vedere termic și electric, ele prezintă conductivități de cîteva ori mai mari ca ale metalelor pure de la care provin. Cea mai bună conductivitate electrică o au diborurile de zirconiu, titan, niobiu și hafniu, comportare atestată de valorile rezistivității care variază în sens invers (tabelul 14.3).

Tabelul 14.3

Proprietățile unor boruri de metale tranziționale *d*.

Borura	Căldura de formare Kcal mol⁻¹	Structura (tipul)	Culoarea	Duritatea		Rezistivitatea, µohm cm		Densitatea	Temperatura de topire, °C
				kg/mm²	Mohs	Metalului pur	Carburii		
TiB_2	72	Hexagonală (AlB_2)	Cenușie	3470	9,2	43,1	9,2	4,50	2995
ZrB_2	78	Hexagonală (AlB_2)	Cenușie	2200		42,4	7,3	6,08	2990
HfB_2		Hexagonală (AlB_2)	Cenușie	2900	8	30,6	15,8	10.2	3250
VB_2		Hexagonală (AlB_2)	Cenușie	2080	8	19,9	38,1	5,28	2452
NbB_2	36	Hexagonală (AlB_2)	Cenușie	2600		14,5	12,2	6,4	3000
TaB_2	52	Hexagonală (AlB_2)	Cenușie-strălucitoare	2200		13,1	21,2	11,70	3150
CrB		Ortorombică	Argintie	2140	8	12,9	64,3	6,17	2750
CrB_2	30	Hexagonală (AlB_2)	Cenușie	2250		12,9	56,3	5,6	2200
Mo_2B	25,5	Tetragonală ($CuAl_2$)	Cenușie	2500	8-9	5,3	40	9,31	2140
MoB	16,3	α-Tetragonală β-Ortorombică	Cenușie	2500		5,3	50	10,1-10,7	2180
MoB_2	23	Hexagonală (AlB_2)	Cenușie	1300		5,3	30,2	7,78	2100
W_2B	20-28	Tetragonală ($CuAl_2$)	Cenușie			5,3		16,72	2770
WB	12-22	α-Tetragonală β-Ortorombică	Cenușie-strălucitoare	3750	9	5,3		16	2880
W_2B_5		Hexagonală	Cenușie	2700	—	5,3	22	13,1	2300

Borurile unor metale tranziționale, la anumite temperaturi, manifestă și fenomenul de supraconductibilitate, cum este cazul borurii de crom la 1,4 K, diborura de niobiu la 6 K și diborura de molibden la 4,4 K.

Din punct de vedere magnetic, CrB, MnB, FeB și Fe_2B sînt feromagnetice, iar VB, Co_3B și NiB, paramagnetice.

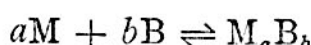
Față de agenții chimici, borurile metalice, în general, se remarcă prin rezistență mare. În special, borurile metalelor tranziționale se dovedesc stabile în mediu de acid halogenat, fiind ușor atacate de topiturile alcaline sau de dioxidul de plumb. Cu excepția NbB_2 și TaB_2, majoritatea borurilor metalice se dizolvă în acid fluorhidric, acid azotic, sulfuric, oxalic sau percloric. Diborurile de niobiu și tantal rezistă la acizii azotic și clorhidric concentrați, chiar la fierbere, TaB_2 nefiind atacată nici de apa regală.

14.3. Întrebuințări

Avînd proprietăți fizico-chimice excepționale, borurile metalice, în special ale elementelor tranziționale din grupele IV*B*—VI*B*, și-au găsit aplicații deosebit de valoroase în tehnica modernă. Astfel, unele mono- și diboruri (TiB, TiB_2, ZrB, ZrB_2, HfB_2, NbB_2, TaB_2, WB_2) se utilizează ca materiale refractare în tehnica aeronautică și spațială. Borurile cu duritate mare (ZrB_2, WB, Mo_2B, TiB_2) se folosesc ca materiale abrazive sau în aliaje speciale în industria construcțiilor de mașini, pentru obținerea unor metale cu duritate mare și rezistență la uzură, iar cele anticorosive (VB_2, NbB_2, TaB_2) la confecționarea unor instalații în industria chimică cum sînt : recipienți, pompe, ajustaje pentru deversări și alte piese metalurgice. De asemenea, borurile metalice se utilizează în lucrul cu metale topite, fiind rezistente față de acestea, la reglarea fluxului de neutroni în reactoarele nucleare, precum și în electrotehnică, datorită rezistivității electrice ridicate. În particular, hexaborura de stronțiu se utilizează la confecționarea catozilor cu emisie termoionică.

14.4. Metode de preparare

— Sinteza directă din elemente, la temperaturi înalte de circa 2000°C, în cuptoare electrice, în vid sau în atmosferă de gaz inert cînd, conform reacției generale de mai jos, are loc difuzia atomilor de bor în metal :



$$aM + bB \rightleftharpoons M_aB_b$$

O variantă a metodei constă din sinterizarea amestecului de elemente în stare pulverulentă.

— Tratarea la cald a pulberilor metalice sau a oxizilor metalici în amestec cu oxid de bor și carbură de bor, la 2000°C, în atmosferă de hidrogen. De exemplu :



$$7Mo + 3B_4C + B_2O_3 \rightarrow 7MoB_2 + 3CO$$



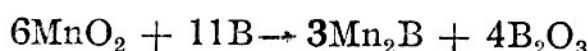
$$2TiO_2 + B_4C + 3C \rightarrow 2TiB_2 + 4CO$$

Metoda se folosește la obținerea borurilor de Ti, Zr, Mo, W, V și Ta.

— Reducerea metalotermică a oxizilor cu Al, Mg, Ca sau B. De exemplu :

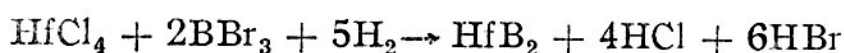


$$4WO_3 + B_2O_3 + 10Al \rightarrow 2W_2B + 5Al_2O_3$$



$$6MnO_2 + 11B \rightarrow 3Mn_2B + 4B_2O_3$$

— Disocierea halogenurilor metalice volatile pe filament de wolfram încălzit la 2300°C, în atmosferă de BBr_3 și hidrogen :



$$HfCl_4 + 2BBr_3 + 5H_2 \rightarrow HfB_2 + 4HCl + 6HBr$$

Pe această cale se obțin borurile de Ti, Zr, Hf, V, Ta.

— Electroliza topiturilor conținînd amestecuri de oxid metalic greu fuzibil, borax și fluoruri alcaline și alcalino-pămîntoase, în creuzete de grafit la 900—1100°C. Pe această cale se prepară borurile de titan, zirconiu, vanadiu, niobiu, tantal, molibden și wolfram.

15. Carburi metalice

Avînd o electronegativitate pronunţată (2,5), carbonul se combină la temperaturi înalte cu majoritatea metalelor, spre a forma, în funcţie de caracterul metalului, carburi saline, interstiţiale sau intermediare între acestea, sau serii continue de soluţii solide, incluzînd faze cu structuri tipice de aliaje sau de combinaţii intermetalice. Spre deosebire de metalele de tip *s*, *d* şi *f* care formează cel puţin un tip de carburi, metalele de tip *p* nu au această capacitate, cu excepţia aluminiului şi galiului (tabelul 15.1).

15.1. Carburi saline

Carburile saline, cu un grad mai mare sau mai mic de ionicitate, sînt caracteristice metalelor puternic electropozitive din grupele I*A*—III*A*, I*B*—III*B* precum şi celor tranziţionale 4*f* şi 5*f*. La rîndul lor, acestea pot fi grupate în funcţie de ionul de carbon în:

— carburi care conţin ionul C_2^{2-} sau acetiluri;
— carburi care conţin ionul C^{4-};
— carburi care conţin ionul C_3^{4-};
— carburi ale metalelor tranziţionale 4*f* şi 5*f*.

Structură. *Metalele alcaline uşoare* (Li şi Na) precum şi cele *alcalino-pămîntoase propriu-zise* (Ca, Sr, Ba) formează carburi ionice, ale căror reţele sînt constituite din ioni de M^{n+} şi C_2^{2-}. Dintre ele, Li_2C_2 şi Na_2C_2 cristalizează în reţele cubice de tip NaCl, iar CaC_2, SrC_2 şi BaC_2 în reţele tetragonale de tip CaC_2 (tabelul 15.2).

În cadrul acestor reţele, ionii C_2^{2-} ocupă centrul celulei şi mijlocul laturilor, iar ionii de Ca^{2+} vîrfurile şi mijlocul feţelor, asemănător cu aşezarea ionilor de Na^+ şi Cl^- în reţeaua de NaCl, numai că simetria este tetragonală, din cauza formei alungite a ionilor de acetilură (fig. 15.1).

Beriliul şi aluminiul formează carburi de tipul Be_2C cu reţea cubică (antifluorină) respectiv Al_4C_3 cu reţea romboedrică stratificată în care sînt prezenţi ioni de C^{4-}, iar legăturile au un grad avansat de covalenţă.

Carburile elementelor.

Li_2C_2	Be_2C											B_4C	C	N_2C_2	C_2F_4 CO CO_2	CF_4	Ne
Na_2C_2 $NaHC_2$ NaC_8	MgC_2 Mg_2C_3											Al_4C_3	SiC	P_2C_6	CS_2	CCl_4	Ar
K_2C_2 KC_8 KC_{60}	CaC_2	ScC	TiC	VC V_2C V_3C V_3C_2 V_4C_2	Cr_4C Cr_7C_3 $Cr_{23}C_6$ Cr_3C_2	Mn_2C Mn_7C_3 $Mn_{23}C_6$ Mn_3C Mn_4C Mn_5C_2	FeC Fe_2C Fe_3C Fe_3C_2 Fe_3C_4 Fe_7C_3	Co_2C Co_3C	Ni_3C	Cu_2C_2	ZnC_2	Ga_2C_2	Ge	As_2C_6	CSe CSe_2	CBr_4	Kr
Rb_2C_2 RbC_8 RbC_{60}	SrC_2	YC YC_2 Y_3C Y_2C_3	ZrC	NbC Nb_2C Nb_3C_2	MoC Mo_2C Mo_3C_2	Tc	RuC	RhC	Pd	Ag_2C_2	CdC_2	In	Sn	Sb	CTe_2	CI_4	Xe
Cs_2C_2 CsC_8	BaC_2	LaC_2 La_3C La_2C_3	HfC	TaC Ta_2C Ta_3C_2 Ta_6C_5	WC W_2C W_3C_2	Re	Os	Ir	Pt	Au_2C_3	Hg_2C_2 HgC_2	Tl_4C Tl_3C	PbC_2	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

Ce_3C Ce_2C_3 CeC_2	Pr_2C_3 PrC_2	Nd_2C_3 NdC_2	PmC_2	Sm_3C Sm_2C_3 SmC_2	Eu	Gd_3C Gd_2C_3 GdC_2	Tb_3C Tb_2C_3 TbC_2	Dy_3C Dy_2C_3 DyC_2	Ho_3C Ho_2C_3 HoC_2	Er_3C ErC_2	Tm_3C TmC_2	Yb_3C YbC_2	Lu_3C LuC_2
ThC Th_3C ThC_2	PaC_2	UC U_3C UC_2 U_2C_3	NpC Np_3C NpC_2 Np_2C_3	PuC Pu_3C PuC Pu_2C_3	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Carbura de magneziu, Mg_2C_3, cristalizează în rețea hexagonală, în cadrul căreia s-au identificat ioni de C_3^{4-}.

Acetilurile metalelor din grupele IB și IIB conțin ioni C_2^{2-}. Dacă la cele din grupa cuprului nu se cunoaște tipul de rețea, acetilurile din grupa zincului au structură de tip CaC_2.

Tabelul 15.2

Clasificarea principalelor carburi metalice după tip și structură.

Tipul	Structura (tipul)	Exemple de carburi
M_2C_2	Cubică	Li_2C_2, Na_2C_2
M_2C_3	Hexagonală	Mg_2C_3
MC_2	Tetragonală (CaC_2)	$MgC_2, CaC_2, SrC_2, BaC_2, ZnC_2, CdC_2, HgC_2, LaC_2-LuC_2, ThC_2-PuC_2$
M_4C_3	Romboedrică stratificată	Al_4C_3
MC	Cubică (NaCl)	$TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, TaC, ThC-PuC$
	Hexagonală	MoC, WC, RuC, RhC
M_2C	Cubică (antifluorină)	Be_2C
	Hexagonală compactă	Fe_2C, Co_2C
	Hexagonală-anti CdI_2	$V_2C, Nb_2C, Ta_2C, Mo_2C, W_2C$
M_3C	Rombică (Fe_3C)	Mn_3C, Fe_3C, Co_3C
	Suprastructură hexagonală	Ni_3C
	Cubică	La_3C-Ho_3C, Th_3C-Pu_3C
M_7C_3	Romboedrică	$Cr_7C_3, Mn_7C_3, Fe_7C_3$
$M_{23}C_6$	Cubică	$Cr_{23}C_6, Mn_{23}C_6$

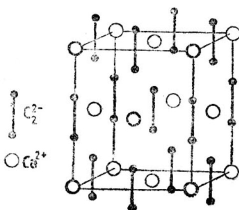


Fig. 15.1. Structura rețelei tetragonale a carburii de calciu (CaC_2) cu simetrie asemănătoare clorurii de sodiu.

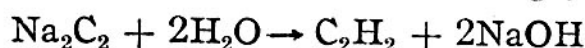
Metalele tranziționale f formează trei tipuri de carburi:

— M_3C, în care atomii de carbon ocupă la întîmplare 1—3 din golurile octaedrice în structura de tip NaCl (La—Ho și Th—Am);

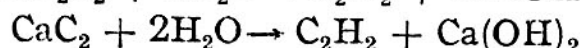
— M_2C_3, cu structuri de tip Pu_2C_3, în care sînt prezente perechi de atomi de carbon (Ce, Pr, Th și Th—Am);

— MC_2, cu structură de tip CaC_2 (La la Lu și Th la Pu).

Proprietăți. Colorate de la alb-incolor la cenușiu, cu excepția celor de cupru (roșie-cafenie) și aur (galbenă), sînt dure, Be_2C putînd zgîria sticla și cuarțul și au puncte de topire înalte, care la CaC_2 ajunge la 2300°C. În funcție de tipul ionilor de carbon pe care îi conțin în rețea, carburile saline dau reacții diferite cu apa. Astfel, carburile metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase reacționează cu degajare de acetilenă:

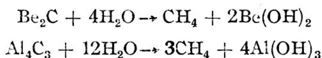


$$Na_2C_2 + 2H_2O \rightarrow C_2H_2 + 2NaOH$$



$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

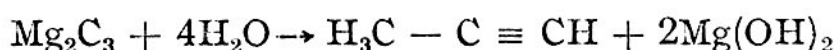
În schimb, carburile de beriliu și aluminiu, în reacție cu apa, degajă metan:



$$Be_2C + 4H_2O \rightarrow CH_4 + 2Be(OH)_2$$

$$Al_4C_3 + 12H_2O \rightarrow 3CH_4 + 4Al(OH)_3$$

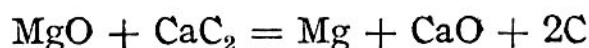
Carbura de magneziu, care conține ioni de C_3^{4-}, degajă propină:



$$Mg_2C_3 + 4H_2O \rightarrow H_3C - C \equiv CH + 2Mg(OH)_2$$

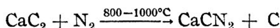
Numai acetilurile metalelor din grupele I*B* și II*B* sînt stabile față de apă, fapt care le permite sinteza în soluții apoase, cu excepția celei de zinc. Uscate, ele se descompun la încălzire sau lovire, fapt pentru care nu se pot prepara pe cale uscată și la temperatură.

Carburile metalelor din grupele principale, la cald reacționează cu halogenii, hidrogenul, oxigenul, azotul, sulful, fosforul și reduc oxizii, sulfurile și clorurile, la metalul respectiv. Dealtfel, cel mai important caracter al lor este cel reducător:



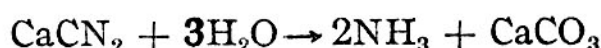
$$MgO + CaC_2 = Mg + CaO + 2C$$

De mare importanță este reacția carburii de calciu cu azotul la 800—1000°C, care conduce la formarea cianamidei de calciu:



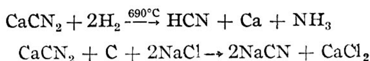
$$CaC_2 + N_2 \xrightarrow{800-1000°C} CaCN_2 + C$$

Substanță cristalină, romboedrică, incoloră pînă la cenușiu, dură, cianamida de calciu hidrolizează cu apa, cu degajare de amoniac:



$$CaCN_2 + 3H_2O \rightarrow 2NH_3 + CaCO_3$$

Pe această reacție se bazează utilizarea ei ca fertilizant în agricultură. Încălzită în atmosferă de hidrogen molecular, cianamida se transformă în acid cianhidric, iar prin topire cu cărbune și halogenuri alcaline, trece în cianuri corespunzătoare:



$$CaCN_2 + 2H_2 \xrightarrow{690°C} HCN + Ca + NH_3$$

$$CaCN_2 + C + 2NaCl \rightarrow 2NaCN + CaCl_2$$

15.2. Carburi interstițiale

Metalele tranziționale *d* din grupele IV*B*—VI*B*, cu excepția cromului, care are rază atomică mai mică de 0,13 nm formează carburi interstițiale, prin inserția atomilor de carbon în golurile octaedrice ale rețelelor metalice. Prezența carbonului stabilizează rețeaua, mărind duritatea și temperatura de topire a metalului. Carburile metalice de tip MC cristalizează în rețele cubice de tip NaCl, cu excepția MoC și WC care prezintă rețele hexagonale (fig. 15.2), iar carburile de tip M_2C cristalizează în rețele hexagonale stratificate de tipul CdI_2.

Carburile interstițiale sînt substanțe, în general, nestoechiometrice, opace, cu aspect metalic și culori negre-cenușii, puncte de topire înalte ce

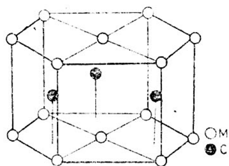


Fig. 15.2. Rețeaua hexagonală a carburilor metalice de tip MC, unde M = Mo, W.

pot ajunge la ~3900°C (NbC, TaC) și durități mari (TiC, ZrC, NbC, WC). Toate sînt bune conducătoare de electricitate, unele dintre ele prezentînd fenomenul de supraconductibilitate (WC la 2,5 K, Mo_2C la 2,7 K și MoC la 9,26 K). Cele mai multe se dovedesc extrem de rezistente la agenții chimici. Printre ele se remarcă MoC, Mo_2C și W_2C, care nu sînt atacate de acizi, iar WC rezistă chiar la amestecul de acid azotic și fluorhidric. Carburile de titan și zirconiu (TiC, ZrC), deși stabile la apă și acid clorhidric, sînt atacate de apa regală sau de hidroxizii alcalini în stare topită. Deosebit de interesant este faptul, că și metalele alcaline grele (potasiu, rubidiu și cesiu), prin inserția între planele hexagonale ale grafitului, formează carburi interstițiale nestoechiometrice de tip MC_8 pînă la MC_{60}. După descoperirea în anul 1985 a unei noi stări alotropice a carbonului (fulerena, C_{60}), constituită din 60 atomi de carbon uniți între ei în 12 pentagoane și 20 hexagoane ca într-un „balon de footbal", în anul 1991, prin combinarea carbonului 60 cu atomi de potasiu s-a obținut o nouă substanță (KC_{60}) cu proprietăți supraconductoare la 18 K (−255°C). Structural, în cadrul acesteia, atomii de potasiu sînt intercalați între „baloanele" de carbon 60. Ulterior s-au sintetizat și compușii carbonului 60 cu rubidiu și cesiu, care prezintă proprietăți supraconductoare între 28 K și 40 K.

15.3. Carburi intermediare între cele ionice și interstițiale

Metalele tranziționale de la sfîrșitul seriei 3*d* (Cr, Mn, Fe, Co, Ni), la temperaturi ridicate, dizolvă cantități apreciabile de carbon, formînd serii continue de soluții solide, incluzînd faze cu structuri cristaline tipice de aliaje sau de combinații intermetalice. Un bun exemplu îl constituie diagrama de faze a sistemului fier—carbon (v. fig. 4.7), în care sînt prezente următoarele faze:

— *ferită:* soluție solidă cu maximum 0,02% C în α-Fe;

— *martensită:* soluție solidă suprasaturată de carbon în α-Fe;

— *austenită:* soluție solidă cu maximum 2,06% C și γ-Fe;

— *cementită:* carbură Fe_3C cu 6,67% C;

— *perlită:* eutectic din ferită și cementită;

— *ledeburită:* eutectic format din austenită și cementită;

— *grafit* (100% C).

Carburile definite pe care le pot forma aceste elemente cu razele atomice mici ($r < 0,13$ nm) se caracterizează prin aceea că în urma inclu-

derii de atomi de carbon, rețelele metalelor de bază suferă deformări importante, rezultînd următoarele tipuri fundamentale:

— M_3C, cu rețeaua ortorombică de tip cementită (Fe_3C), în care fiecare atom de carbon este înconjurat de șase atomi de fier (fig. 15.3). În astfel de rețele mai cristalizează Mn_3C și Co_3C. Numai Ni_3C, singura carbură a nichelului, face excepție cristalizînd într-o suprastructură hexagonală;

— M_7C_3, cu rețea romboedrică stratificată ($M = Cr, Mn, Fe$)

— $M_{23}C_6$, cu rețea antiprismatică-pătratică și coordinare opt ($M = Mn, Cr$);

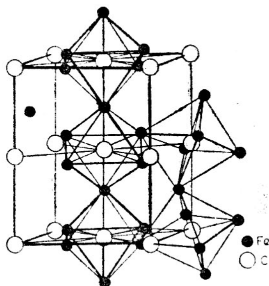


Fig. 15.3. Rețeaua ortorombică de tip M_3C, unde $M = Fe, Mn, Co$.

— M_2C, cu rețea hexagonal-compactă ($M = Fe, Mn, Co$).

Carburile intermediare au aspect metalic, fiind colorate de la cenușiu-argintiu la cenușiu, cu excepția $Cr_{23}C_6$ — roșie, sînt casante, dure și cu puncte de topire înalte ($Mn_3C \sim 1890°C$; $Fe_3C \sim 1837°C$). Carburile de fier sînt feromagnetice. În general, ele măresc duritatea și rezistența metalelor, însă le micșorează plasticitatea la rece. Nichelul cu 1% C devine atît de casant încît poate fi pulverizat La temperaturi înalte se descompun în elemente. În particular, Mn_3C încălzită în oxigen se aprinde. Insolubile în apă, carburile intermediare reacționează la cald cu acizii și halogenii, Mn_3C fiind descompusă de vaporii de apă, conform reacției:



$$Mn_3C + 6H_2O \rightarrow 3Mn(OH)_2 + CH_4 + H_2$$

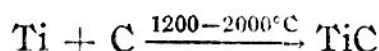
Din punct de vedere chimic au caracter reducător. Astfel, carburile de crom reduc oxizii de aluminiu, magneziu și zirconiu.

15.4. Întrebuințări

Dintre carburile saline cea mai importantă este carbura de calciu (carbidul), care se întrebuințează la prepararea acetilenei, necesară sudurii sau în sinteza chimică, la obținerea cianamidei de calciu, important fertilizant în agricultură și materie primă la sinteza cianurilor alcaline. Totodată carbura de calciu se utilizează în metalurgie ca reducător sau dezoxidant al fierului, oțelului etc. Carburile interstițiale, fiind foarte dure, se întrebuințează ca materiale abrazive la tăierea diamantului (ZrC), înlocuitori ai diamantului și la obținerea unor aliaje supradure și foarte rezistente la uzură (TiC, ZrC, NbC, WC, W_2C), cum sînt oțelurile speciale *widia* (WC). Soluțiile solide de TiC—WC stau la baza aliajelor supradure pentru metaloceramică cu rezistența mare la tăierea oțelurilor, filiere pentru trefilare, la perforare în industria minieră și petrolieră etc.

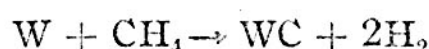
15.5. Metode de preparare

Sinteza directă din componente în topitură, la temperaturi de **1500—4000°C** și atmosferă de argon, se utilizează la obținerea carburilor de metale tranziționale. De exemplu:



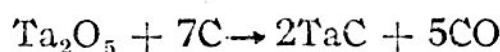
$$Ti + C \xrightarrow{1200-2000°C} TiC$$

O variantă a acestei metode constă din sinterizarea pulberilor metalice în amestec cu cărbune, la temperaturi sub cele de topire a componentelor (1200—2200°C). Pe această cale se prepară monocarburile de tantal, molibden și wolfram. Unele carburi de metale tranziționale se obțin prin încălzirea pulberilor metalice în atmosferă de metan, la 2200°C:



$$W + CH_4 \rightarrow WC + 2H_2$$

Reducerea oxizilor metalici cu cărbune, la temperaturile înalte ale cuptoarelor electrice (1700—2200°C), se utilizează pentru obținerea carburilor de metale tranziționale din grupele IV*B*—VI*B*. De exemplu:



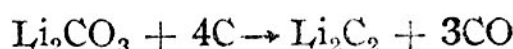
$$Ta_2O_5 + 7C \rightarrow 2TaC + 5CO$$

Disocierea termică a halogenurilor de metale tranziționale în atmosferă de monoxid de carbon și hidrogen:



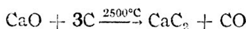
$$TiCl_4 + CO + 3H_2 \rightarrow TiC + H_2O + 4HCl$$

Reducerea carbonaților alcalini cu carbon la temperaturi înalte se utilizează la obținerea acetilurilor alcaline:



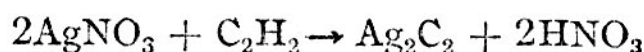
$$Li_2CO_3 + 4C \rightarrow Li_2C_2 + 3CO$$

Tratarea oxizilor, hidroxizilor sau azoturilor cu carbon, la temperaturi înalte, se utilizează la obținerea carburilor de metale alcalino-pămîntoase. De exemplu:



$$CaO + 3C \xrightarrow{2500°C} CaC_2 + CO$$

Barbotarea acetilenei în soluții amoniacale ce conțin ioni metalici se utilizează la sinteza acetilurilor metalelor din grupele I*B*—II*B*, cu excepția zincului care necesită mediu neapos. De exemplu:



$$2AgNO_3 + C_2H_2 \rightarrow Ag_2C_2 + 2HNO_3$$

16. Siliciuri metalice

La temperaturi înalte siliciul reacţionează cu majoritatea metalelor asemănător carbonului, în sensul că se dizolvă în ele, cu unele excepţii, formînd cu fiecare în parte mai multe tipuri de siliciuri (tabelul 16.1). Dintre metalele din blocul *s*, numai litiul şi alcalino-pămîntoasele generează siliciuri, combinaţii intermetalice stoechiometrice (Mg_2Si, Ca_2Si, Ba_2Si) sau nestoechiometrice (Li_6Si_2, $CaSi_2$, $SrSi_2$, $BaSi_2$). Pînă în prezent nu se cunosc nici siliciuri ale metalelor de tip *p* sau a celor din grupele I*B* şi II*B*, cu excepţia celor de cupru.

Caracteristica acestei clase de combinaţii, în special cu metalele tranziţionale, este faptul că atomul de siliciu, avînd un volum relativ mare, nu poate realiza veritabili compuşi interstiţiali, aşa cum se întîmplă cu alte nemetale (B, C, N etc.). În schimb, ele formează cu uşurinţă compuşi de substituţie prin înlocuirea atomilor metalici cu atomi izolaţi de siliciu, păstrînd reţeaua metalului original sau aşezînd atomii de siliciu împreună cu cei de metal în straturi compacte, rezultînd reţele complexe cu împachetare dublă.

16.1. Structură

Structural, siliciurile metalice se clasifică în două grupe: siliciuri cu structură metalică şi siliciuri cu structură complexă.

Siliciuri metalice se obţin în cazurile cînd raportul dintre razele atomilor de siliciu şi a celor metalici $r_{Si}/r_M \geqslant 0{,}84-0{,}85$. Ele păstrează nedeformată reţeaua cubică sau hexagonală a metalului original, în cadrul căreia o parte din atomii metalici au fost substituiţi cu atomi izolaţi de siliciu. Printre siliciurile metalice se numără cele de tip:

— M_3Si, cu reţele cubice de tip β-wolfram şi hexagonale de tip Ti_3P;
— MSi, cu reţele de tip FeSi şi de tip β-mangan..

În reţeaua cubică de tip β-wolfram cu aspect de aliaj, atomii de siliciu ocupă colţurile şi centrul cubului, iar şase atomi de metal se găsesc

Tabelul 16.1

Siliciurile elementelor.

Li_2Si Li_4Si Li_6Si_2	Be											$B_{12}Si_3$ $B_{12}Si_2$ B_3Si B_4Si B_6Si $B_{12}Si$	CSi	N_4Si_3	SiO SiO_2	SiF_4	Ne
NaSi	Mg_5Si_6 Mg_2Si $MgSi_2$ Mg_3Si_2											Al	**Si**	PSi	SiS_2	$SiCl_4$	Ar
KSi KSi_6	CaSi Ca_2Si $CaSi_2$	$ScSi_2$ Sc_5Si_3	TiSi Ti_3Si $TiSi_2$ Ti_5Si_3	V_2Si V_3Si VSi_2 V_5Si_3	CrSi Cr_3Si $CrSi_2$ Cr_5Si_3 Cr_3Si_3	MnSi Mn_2Si Mn_3Si $MnSi_2$ Mn_5Si_3	FeSi Fe_2Si Fe_3Si $FeSi_2$ Fe_5Si_3	CoSi Co_3Si $CoSi_2$ Co_3Si_2 Co_2Si	NiSi Ni_3Si $NiSi_2$ Ni_3Si_2 Ni_5Si_2 Ni_2Si	CuSi Cu_3Si Cu_2Si Cu_5Si_4 Cu_5Si Cu_5Si_3	Zn	Ga	Ge	AsSi As_2Si	$SiSe_2$	$SiBr_4$	Kr
RbSi $RbSi_6$	SrSi Sr_2Si $SrSi_2$	YSi Y_5Si_4 YSi_2 Y_5Si_3	ZrSi Zr_2Si $ZrSi_2$ Zr_5Si_3 Zr_3Si_2 Zr_4Si Zr_3Si	Nb_4Si $NbSi_2$ Nb_5Si_3	Mo_3Si $MoSi_2$ Mo_5Si_3 Mo_3Si_2	TcSi Tc_5Si_3 Tc_4Si_7	RuSi Ru_2Si Ru_2Si_3 Ru_4Si_3	RhSi Rh_2Si Rh_2Si_3 Rh_5Si_3 Rh_3Si_2	PdSi Pd_2Si Pd_3Si	Ag	Cd	In	Sn	Sb	SiTe $SiTe_2$	SiI_4	Xe
CsSi $CsSi_8$	BaSi $BaSi_3$ $BaSi_2$	$LaSi_2$	HfSi Hf_2Si $HfSi_2$ Hf_3Si_2 Hf_5Si_3 Hf_3Si	Ta_2Si $TaSi_2$ Ta_4Si Ta_5Si_3	WSi_2 W_3Si WSi_2 W_3Si_2 W_5Si_3	ReSi Re_3Si $ReSi_2$ Re_5Si_3	OsSi $OsSi_3$ $OsSi_2$	IrSi $IrSi_2$ Ir_2Si Ir_3Si Ir_3Si_2 Ir_4Si_5	PtSi Pt_2Si Pt_3Si Pt_6Si_5 $Pt_{12}Si_5$	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

CeSi Ce_2Si Ce_3Si $CeSi_2$	$PrSi_2$	$NdSi_2$	Pm	$SmSi_2$	EuSi	Gd_4Si $GdSi_2$ Gd_3Si_4	$TbSi_2$ Tb_2Si_3	$DySi_2$ Dy_3Si_5	$HoSi_2$ Ho_2Si_3	Er_2Si_3	Tm_2Si_3	Yb_2Si_3	Lu_2Si_3
ThSi $ThSi_2$ Th_2Si_3 Th_3Si_2	Pa	USi USi_2 U_3Si_2 USi_3 U_3Si	$NpSi_2$	PuSi $PuSi_2$ Pu_2Si_3 Pu_5Si_4	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

pe fețele cubului, formînd un aranjament icosaedric distorsionat în jurul atomilor de siliciu. Astfel de rețele sînt proprii V_3Si, Cr_3Si, Mo_3Si, W_3Si. Rețeaua hexagonală de tip Ti_3P în care cristalizează Ti_3Si, Zr_3Si și Hf_3Si, atomul de siliciu este coordinat de 9 atomi metalici situați în colțurile unui tetrakisdecaedru, respectiv șase din atomii metalici se află în colțurile unei prisme trigonale, iar ceilalți trei, pe cele trei fețe rectangulare.

În rețeaua cubică de tip FeSi, atomii de siliciu se găsesc izolați în rețeaua metalului, prezentînd numere de coordinație neobișnuită (7 : 7)

şi legături M—Si. Dintre compuşii care folosesc astfel de reţele menţionăm CrSi, MnSi, TcSi, ReSi, FeSi, RuSi, OsSi. Atomi izolaţi se siliciu întîlnim şi în reţeaua cubică a Cu_5Si, de tip β-mangan.

Siliciuri cu structură complexă rezultă, mai ales, în cazul metalelor tranziţionale pentru care raportul razelor atomice $r_{Si}/r_M = 0{,}62-0{,}84$. Caracteristic este faptul că în aceste cazuri au loc schimbări ale reţelei metalice de bază, care se transformă în reţea complexă, reţea în care pot să apară şi legături covalente între atomii de siliciu. În cadrul lor, atomii de siliciu formează perechi izolate, lanţuri simple sau în zigzag, ori reţele cu straturi compacte de atomi de siliciu şi metal, cu împachetare dublă (tabelul 16.2).

Siliciurile de tip M_5Si_3 prezintă reţele tetragonale (tip W_5Si_3, Cr_5Si_3 sau Cu_5Si_3) sau hexagonale (tip Mn_5Si_3), conţinînd lanţuri de atomi de siliciu. De exemplu, în reţeaua de tip W_5Si_3, în care cristalizează siliciurile de titan, zirconiu, hafniu, vanadiu, molibden, wolfram, tehneţiu şi reniu, un atom de siliciu se află coordinat de opt atomi metalici care alcătuiesc o antiprismă pătratică. Ceilalţi atomi de siliciu se află într-un strat de atomi metalici, formînd o reţea de triunghiuri, pătrate şi hexagoane, astfel că în straturi, siliciul este coordinat de opt atomi metalici şi de alţi doi atomi de siliciu.

Siliciurile de tip MSi sînt constituite din reţele ortorombice (tip FeB) în cazul metalelor din grupa IV*B*, ortorombice (tip MnP) în cazul metalelor platinice sau cubice (tip FeSi), corespunzător elementelor 3*d* din grupele VI*B*—VIII*B*. Ele conţin lanţuri de atomi—Si—Si— în zigzag.

Siliciurile de tip M_2Si posedă reţele tetragonale sau rombice de diferite tipuri: cubică (antifluorină) sau hexagonală (tip Fe_2P) şi conţin lanţuri simple de atomi de siliciu. Dintre ele, reţeaua Zr_2Si tetragonală (tip anti-$CuAl_2$) este în aşa fel alcătuită încît atomii de siliciu se află în centrul unor prisme pătratice, fiind coordinaţi de opt atomi metalici. Totodată, atomii de siliciu alcătuiesc un lanţ pe direcţia axei *c*.

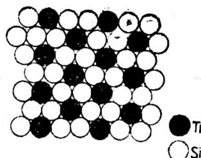


Fig. 16.1. Structura disiliciurii de titan.

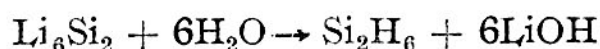
Disiliciurile metalice, MSi_2, sînt constituite din reţele cu straturi compacte de atomi de siliciu şi metal cu împachetare dublă (fig. 16.1), ortorombice (tip $TiSi_2$), tetragonale (tip $MoSi_2$ sau $ThSi_2$) ori hexagonale (tip $CrSi_2$ sau AlB_2). Siliciurile cu reţea tetragonală de tip β-$FeSi_2$ conţin perechi de atomi de siliciu izolaţi întocmai ca cele tetragonale de tip U_3Si_2.

Clasificarea principalelor siliciuri metalice după tip și structură.

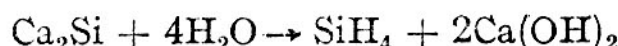
Tipul siliciurii	Structura (tipul)	Modul de fixare al atomilor de Si în rețea	Exemple de siliciuri
M_3Si	Hexagonală (Ti_3P)	Atomi izolați de Si	Ti_3Si, Zr_3Si, Hf_3Si
	Cubică (β-W)		V_3Si, Cr_3Si, Mo_3Si, W_3Si
	Cubică (anti-BiF_3)		Mn_3Si
	Rombică (Fe_3C)		Pd_3Si
	Tetragonală (U_3Si)		Pt_3Si, U_3Si
	Cubică (Fe_3Al)		Fe_3Si
	Monoclină		Pt_3Si, Ir_3Si
M_5Si	Cubică (β-mangan)		Cu_5Si
M_3Si_2	Tetragonală	Perechi de atomi Si_2 izolate	Zr_3Si_2, Hf_3Si_2, U_3Si_2
	Rombică		Ni_3Si_2
M_2Si	Tetragonală (anti-$CuAl_2$)	Lanțuri de atomi de siliciu	Zr_2Si
	Tetragonală ($CuAl_2$)		Ta_2Si
	Rombică (Ni_2In)		Co_2Si, Ni_2Si
	Rombică (anti-$PbCl_2$)		Ru_2Si, Rh_2Si, Ir_2Si
	Rombică ($PbCl_2$)		Ca_2Si
	Cubică (antifluorină)		Mg_2Si, Ca_2Si, Co_2Si
	Hexagonala (Fe_2P)		Pd_2Si, Pt_2Si
M_5Si_3	Tetragonală (W_5Si_3)	Lanțuri de atomi de siliciu	Ti_5Si_3, Zr_5Si_3, Hf_5Si_3, V_5Si_3, Mo_5Si_3, W_5Si_3, Tc_5Si_3, Re_5Si_3
	Tetragonală (Cr_5B_3)		α-Nb_5Si_3, α-Ta_5Si_3
	Tetragonală (Cr_5Si_3)		β-Nb_5Si_3, β-Ta_5Si_3, Cu_5Si_3
	Hexagonală (Mn_5Si_3)		Mn_5Si_3, Fe_5Si_3
MSi	Ortorombică (FeB)	Lanțuri de atomi de siliciu în zig-zag	TiSi, ZrSi, HfSi
	Cubică (FeSi)		CrSi, MnSi, TcSi, ReSi, FeSi, CoSi, RuSi, OsSi
	Ortorombică (MnP)		RhSi, PdSi, IrSi, PtSi
	Rombică		NiSi
MSi_2	Ortorombică ($TiSi_2$)	Straturi compacte de siliciu și metal cu împachetare dublă	$TiSi_2$, $ZrSi_2$, $HfSi_2$
	Tetragonală ($MoSi_2$)		VSi_2, $MoSi_2$, WSi_2, $ReSi_2$
	Hexagonală ($CrSi_2$)		$NbSi_2$, $TaSi_2$, $CrSi_2$
	Tetragonală ($ThSi_2$)		$LaSi_2$, $CeSi_2$, $PrSi_2$, $NdSi_2$, $SmSi_2$, $ThSi_2$, α-USi_2, $NpSi_2$, $PuSi_2$
	Cubică (CaFe)		$FeSi_2$, $CeSi_2$, $NiSi_2$
	Hexagonală (AlB_2)		β-USi_2, β-$PuSi_2$
	Rombică		$CaSi_2$, $LaSi_2$, $CeSi_2$, $PrSi_2$
	Tetragonală (β-$FeSi_2$)	Perechi de atomi de Si_2 izolate	β-$FeSi_2$, $OsSi_2$

16.2. Proprietăţi

Siliciurile metalelor puternic electropozitive sînt substanţe cristaline de culoare alb-cenuşie, cu strălucire metalică sau albastră-violet în cazul Li_6Si_2, au densităţi mici (1,12—3,12), durităţi scăzute (3,5) şi temperaturi de topire cuprinse între 900—1245°C. Spre deosebire de siliciura de litiu, care, se descompune violent cu apa chiar la rece, celelalte reacţionează cu apa numai la cald:



$$Li_6Si_2 + 6H_2O \rightarrow Si_2H_6 + 6LiOH$$



$$Ca_2Si + 4H_2O \rightarrow SiH_4 + 2Ca(OH)_2$$

De asemenea, se descompun şi sub acţiunea acizilor minerali diluaţi. La cald, sînt reducători energici, putînd deplasa metalele din oxizi ca: TiO_2, Ta_2O_5, Nb_2O_5, MgO etc. Siliciurile metalelor tranziţionale sînt combinaţii intermetalice cu caracter de aliaje. Se prezintă sub forma unor substanţe cu aspect metalic, opace şi colorate cenuşiu ca oţelul pînă la negre strălucitoare. Majoritatea sînt dure şi foarte dure, greu fuzibile, cu temperaturi de topire ridicate (1300—2600°C) şi conductibilitate electrică slabă. Sub acest aspect se remarcă $TaSi_2$, $NbSi_2$, VSi_2, $MoSi_2$, WSi_2. Unele dintre ele au proprietăţi supraconductoare: WSi_2 şi $CoSi_2$ la 1,2 K, V_3Si la 17,5 K, Fe_3Si şi Ni_3Si_2 au proprietăţi magnetice deosebit de valoroase.

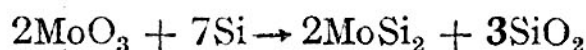
Disiliciurile metalelor tranziţionale din grupele IV*B*—VI*B* sînt stabile pînă la temperaturi înalte. Deosebit de stabilă se dovedeşte $TiSi_2$, care se oxidează greu chiar în curent de oxigen, spre deosebire de $ZrSi_2$ care la încălzire arde violent, mai energic în oxigen, trecînd în ZrO_2 şi SiO_2. Deosebit de stabile la încălzire sînt şi $NbSi_2$ (1000°C) şi $MoSi_2$ (1500°C). Din punct de vedere chimic nu reacţionează cu apa şi sînt foarte stabile faţă de diferiţi agenţi. Astfel, siliciurile metalelor din grupele IV*B*—V*B* nu sînt atacate de acizi minerali şi de amestecuri de acizi, cu excepţia acidului fluorhidric. Disiliciura de crom are o stabilitate chimică excepţională şi mare rezistenţă la acizi şi oxidare. În schimb, disiliciurile de molibden şi wolfram se dizolvă în amestecuri de $HF + HNO_3$, Co_2Si, V_2Si, Mn_3Si, MnSi şi $MnSi_2$ reacţionează cu apa regală. Toate siliciurile, chiar şi cele mai rezistente, sînt atacate de topituri ale hidroxizilor alcalini.

Siliciurile elementelor platinice au o stabilitate chimică excepţională şi rezistenţă la acizi şi oxidare, chiar la temperaturi înalte. Caracterul fundamental al lor rămîne cel reducător.

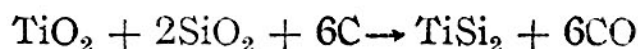
16.3. Metode de preparare

Sinteza din elemente se utilizează încălzind pulbere metalică cu siliciu în cuptoare speciale, la temperaturi cuprinse între 1000—2000°C, în atmosferă inertă. O variantă a metodei constă din sinterizarea componentelor în pulbere, la temperaturi ceva mai scăzute, în atmosferă de argon sau în vid. Pe această cale se prepară silciurile de vanadiu, niobiu, tantal, crom şi molibden.

Reducerea oxizilor metalici cu siliciuri, carbură de siliciu sau cărbune în prezență de dioxid de siliciu, la temperaturi înalte:



$$2MoO_3 + 7Si \rightarrow 2MoSi_2 + 3SiO_2$$



$$TiO_2 + 2SiO_2 + 6C \rightarrow TiSi_2 + 6CO$$

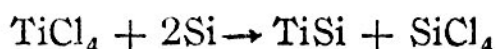
În particular, siliciurile se pot obține prin reducere aluminotermică a unui amestec de siliciu cu oxid metalic.

Descompunerea termică a compușilor volatili constă din reducerea halogenurilor de siliciu cu metale, în atmosferă de hidrogen, la temperaturi ridicate:



$$2SiCl_4 + Mo + 4H_2 \rightarrow MoSi_2 + 8HCl$$

O variantă a metodei reduce clorurile metalice cu siliciu elementar:



$$TiCl_4 + 2Si \rightarrow TiSi + SiCl_4$$

Electroliza în topitură a unui amestec de fluorosilicați alcalini cu oxizi metalici. Pe această cale se obțin siliciurile de titan, zirconiu sau crom.

16.4. Întrebuințări

Siliciurile metalice, în special cele de calciu, fiind reducători energici se folosesc în metalurgie, la reducerea unor oxizi metalici cum sînt TiO_2, Ta_2O_5, Nb_2O_5, MgO etc., precum și ca agenți dezoxidanți în metalurgia fierului, a fontelor și metalelor neferoase.

Siliciurile greu fuzibile ($TaSi_2$, $NbSi_2$, $MoSi_2$, WSi_2, VSi_2) au mare importanță la construirea proiectilelor teleghidate, elemente de încălzire electrică, la electrozii de aprindere etc. Siliciurile rezistente la agenți chimici ($MoSi_2$, $CrSi_2$, $FeSi_2$) se utilizează în industria chimică, la confecționarea unor materiale anticorosive. În particular, siliciurile fierului (ferosiliciu) se folosesc și la confecționarea tolelor pentru transformatori în electrotehnică.

17. Azoturi metalice

Azotul se combină la cald cu numeroase metale, printre care se află: litiul, alcalino-pămîntoasele, metalele tranziționale din grupele III*B*—V*B*, lantanoidele și actinoidele, spre a forma azoturi (nitruri) metalice (tabelul 17.1) care, după natura legăturilor și modul de fixare al atomilor de azot în rețele cristaline, pot fi clasificate în: azoturi ionice, covalente și interstițiale. Restul metalelor, cum sînt cele alcaline (excepția litiului), metalele de tip *p*, cuprul, aurul, mercurul, molibdenul, wolframul și metalele din triada fierului, nu se combină cu azotul decît pe căi indirecte.

Elementele platinice au cea mai scăzută capacitate de a forma azoturi (PdN_2). Metalele tranziționale din grupele IV*B*—VII*B* și fierul, indiferent pe ce cale reacționează cu azotul, se remarcă prin tendința de a forma aliaje de tip soluții solide cu conținut variabil de atomi de azot și compuși intermetalici interstițiali nestoechiometrici. Solubilitatea azotului în metale, prin difuziune și fixare interstițială, crește cu temperatura, iar în cazul metalelor polimorfe cu modificația cristalină. Așa de exemplu, azotul la temperaturi ridicate difuzează mai repede în α—Fe decît în γ—Fe, iar în nichel topit nu este solubil nici la 1600°C.

17.1. Structură

Azoturile ionice sînt proprii metalelor de tip *s* și ele posedă rețele formate din ioni de M^{n+} și N^{3-}. Dintre metalele alcaline, numai litiul formează o azotură pură, Li_3N, cristalizată în rețea hexagonală (fig. 17.1). Azoturile de calciu, stronțiu și bariu de tip M_3N_2 cristalizează în rețele cubice sau hexagonale, pe cînd azotura de magneziu, Mg_3N_2, prezintă o singură formă cristalină, cubică centrată intern (tabelul 17.2).

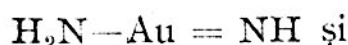
Azoturile covalente cuprind derivații de beriliu Be_3N_2, pe cei corespunzători metalelor de tip *p*, și din grupele I*B*—II*B*. Dintre ele, azoturile de beriliu, zinc și cadmiu prezintă rețele cubice de tip anti-Mn_2O_3, azotura

● Li_3N	Be_3N_2											BN	$(CN)_2$	**N**	N_2O NO N_2O_3 NO_2 N_2O_5 NO_3	NF_3	Ne
Na_3N	Mg_3N_2											AlN	Si_3N_4	$(PN)_x$	$(SN)_x$	NCl_3	Ar
K_3N	Ca_3N_2	ScN	TiN Ti_2N Ti_3N	VN V_2N V_3N	CrN Cr_2N	MnN Mn_2N Mn_4N Mn_3N_2	FeN Fe_2N Fe_3N Fe_4N	CoN Co_2N Co_3N Co_4N	NiN Ni_4N Ni_3N Ni_3N_2	Cu_3N	Zn_3N_2	GaN	Ge_3N_2 Ge_3N_4	AsN	SeN Se_4N_4	NBr_3	Kr
Rb_3N	Sr_3N_2	YN	ZrN	NbN Nb_2N Nb_4N_3	MoN Mo_2N	Tc	Ru	Rh	PdN_2	Ag_3N	Cd_3N_2	InN	Sn_3N_4	SbN	TeN Te_4N_4 Te_3N_4	NI_3	Xe
Cs_3N	Ba_3N_2 Ba_2N	LaN	HfN Hf_2N	TaN Ta_2N Ta_3N_5	WN W_2N WN_2 W_2N_3	Re_2N Re_3N	Os	Ir	Pt	Au	Hg_3N Hg_3N_2 $(Hg_2)_3N_4$	TlN Tl_3N	PbN Pb_3N_4	BiN	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

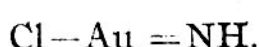
CeN	PrN	NdN	PmN	SmN	EuN	GdN	TbN	DyN	HoN	ErN	TmN	YbN	LuN
ThN Th_3N_4	PaN_2	UN UN_2 U_2N_3	NpN	PuN	AmN	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Fig. 17.1. Rețeaua hexagonală a azoturii de litiu (Li_3N).

de argint, rețea cubică cu fețe centrate, iar cele din grupa aluminiului, rețele hexagonale de tip würtzită. Un caz particular îl constituie aurul, care deși nu formează azoturi propriu-zise, pe cale indirectă generează *fulminați de aur*, explozivi, de tipul:



$$H_2N—Au = NH \text{ și}$$



$$Cl—Au = NH.$$

Tabelul 17.2

Clasificarea azoturilor metalice după tip și structură.

Tipul	Structura	Exemple de azoturi
M_3N	Hexagonală	Li_3N
	Cubică (c.f.c.)	Cu_3N, Ag_3N, Re_3N
	Hexagonal compactă	Fe_3N, Co_3N
M_2N	Hexagonală	V_2N, Ta_2N, Mn_2N
	Cubică (c.f.c.)	Mo_2N, W_2N
	Ortorombică	Fe_2N
MN	Hexagonală (würtzită)	AlN, GaN, InN
	Cubică (NaCl)	LnN, ThN, UN, NpN, PuN, AmN, TiN, ZrN, HfN, VN, TaN, CrN
	Hexagonală	NbN, TaN, MoN
M_3N_2	Cubică (anti-Mn_2O_3)	Be_3N_2, Zn_3N_2, Cd_3N_2
	Cubică	Mg_3N_2, Ca_3N_2
	Hexagonală	Ca_3N_2
	Tetragonală	Mn_3N_2
M_3N_4	Hexagonală	Th_3N_4
M_4N_3	Tetragonală	Nb_4N_3
MN_2	Cubică (c.f.c.)	WN_2
M_4N	Cubică (cfc)	Mn_4N, Fe_4N

Azoturile interstițiale, re stoechiometrice, rezultă prin inserția atomilor de azot în golurile octaedrice din rețelele cubice sau hexagonale ale metalelor tranziționale *d* și *f*, în cazurile cînd raportul $r_N/r_M = 0,41—0,59$. Dintre fazele cristaline conținînd compuși intermetalici ale sistemelor M—N, cele mai reprezentative sînt de tip MN și M_2N. Ele cristalizează în rețele cubice cu fețe centrate cum sînt: TiN, ZrN, HfN, VN, TaN, CrN, Mo_2N, W_2N ale unor actinoide (ThN, UN, NpN, PuN, AmN), ori în rețele hexagonale (NbN, TaN, MoN, V_2N, Ta_2N, Mn_2N). Un număr restrîns de azoturi interstițiale de alte tipuri (MN_2, M_4N), ca de exemplu: WN_2, Mn_4N, Fe_4N cristalizează, de asemenea, în rețele cubice, $Ta_{27}N$ în suprastructură cubică, iar cele de Fe_3N și Co_3N în rețele hexagonale.

Azoturile intermediare între cele ionice și interstițiale ale metalelor din grupa III*B* și ale lantanoidelor de tip MN cristalizează în rețele cubice cu fețe centrate.

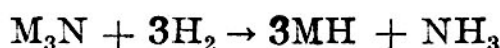
17.2. Proprietăți

Azoturile ionice ale metalelor din blocul *s* sînt substanțe cristaline, variat colorate, dure în comparație cu metalele de la care provin, dintre ele azotura de bariu fiind foarte dură, iar cea de litiu casantă. Sub acțiunea radiațiilor UV azotura de magneziu prezintă o fluorescență puternică. Toate azoturile ionice au temperaturi de topire mult mai înalte decît ale metalelor originale, în cazul litiului aceasta crescînd de circa patru ori. Dintre ele, cea mai redusă stabilitate o au azoturile alcaline, stabilitate care scade de la azotura de sodiu la cea de cesiu. Prin încălzire ele disociază în elemente:



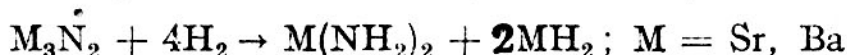
$$M_3N \xrightleftharpoons{360°C} 3M + 1/2N_2,$$

iar în atmosferă de hidrogen se transformă în hidruri, eliberînd amoniac:



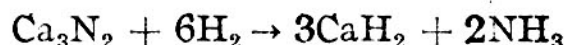
$$M_3N + 3H_2 \rightarrow 3MH + NH_3$$

Spre deosebire de acestea, azoturile de stronțiu și de bariu, încălzite în atmosferă de hidrogen, se transformă în hidrură și amidură:



$$M_3N_2 + 4H_2 \rightarrow M(NH_2)_2 + 2MH_2 ; \ M = Sr, \ Ba$$

pe cînd azotura de calciu formează hidrură și amoniac, întocmai ca cele alcaline:



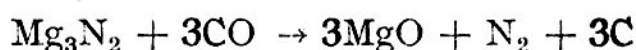
$$Ca_3N_2 + 6H_2 \rightarrow 3CaH_2 + 2NH_3$$

Tot la temperaturi ridicate, azotura de calciu reacționează cu carbonul transformîndu-se în carbură și cianamidă:

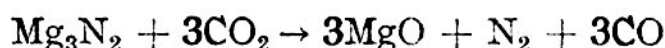


$$Ca_3N_2 + 5C \rightarrow 2CaC_2 + CaCN_2,$$

iar azotura de magneziu reacționează cu monoxidul și dioxidul de carbon transformîndu-se în oxid de magneziu și degajînd azot:

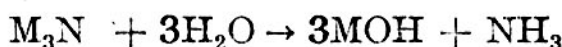


$$Mg_3N_2 + 3CO \rightarrow 3MgO + N_2 + 3C$$

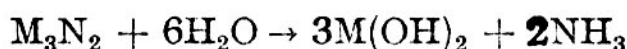


$$Mg_3N_2 + 3CO_2 \rightarrow 3MgO + N_2 + 3CO$$

Comportîndu-se ca produși de substituție ai amoniacului, hidrolizează ușor cu apa, formînd amoniac și hidroxid metalic:

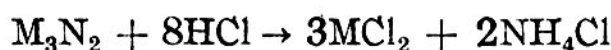


$$M_3N + 3H_2O \rightarrow 3MOH + NH_3$$



$$M_3N_2 + 6H_2O \rightarrow 3M(OH)_2 + 2NH_3$$

De asemenea, sînt descompuse de acizii minerali:



$$M_3N_2 + 8HCl \rightarrow 3MCl_2 + 2NH_4Cl$$

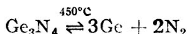
Spre deosebire de azoturile alcaline care sînt descompuse de alcoolul etilic, azotura de magneziu reacționează numai cu alcoolul metilic:



$$Mg_3N_2 + 6CH_3OH \rightarrow 3Mg(OH)OCH_3 + N(CH_3)_3 + NH_3$$

În această categorie intră și azotura unui metal *p* și anume azotura de taliu (I), Tl_3N, substanță solidă neagră, foarte instabilă, care explodează prin lovire sau în contact cu apa ori cu acizii diluați.

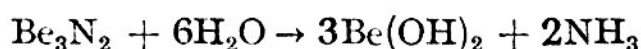
Azoturile covalente se prezintă sub formă de pulberi cristaline de culoare albă sau cenușie-neagră. Punctele de topire sînt mult mai înalte decît ale metalelor de origine. Azoturile de beriliu, aluminiu, galiu și germaniu sînt foarte stabile termic, putînd sublima la temperaturi ridicate. Încălzită la 450°C, tetraazotura de trigermaniu se descompune în elemente:



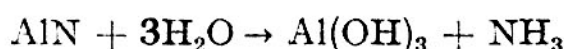
$$Ge_3N_4 \overset{450°C}{\rightleftharpoons} 3Ge + 2N_2$$

De asemenea, și azotura de cupru (Cu_3N), stabilă în aer la temperatura camerei, se descompune la 300°C cu lumină, în azot și cupru. După unele proprietăți fizice se comportă ca un semiconductor. Și azoturile de zinc și cadmiu sînt stabile la cald în absența aerului și a umidității. În schimb,

unele azoturi covalente sînt foarte nestabile și prin încălzire explodează violent. Printre acestea se află azotura de bismut (BiN), azotura de argint (Ag_3N) care explodează prin iradiere sau frecare, chiar sub apă, fiind mai explozivă decît azida de argint și azotura de mercur (Hg_3N_2), extrem de explozivă în stare uscată. Azoturile metalelor de tip *p*, la cald, reacționează cu hidrogenul, oxigenul, clorul și carbonul. Spre deosebire de azoturile de beriliu și aluminiu care hidrolizează cu apa la fierbere, azotura de galiu nu reacționează cu apa rece sau caldă:

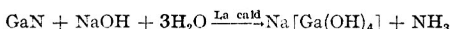


$$Be_3N_2 + 6H_2O \rightarrow 3Be(OH)_2 + 2NH_3$$



$$AlN + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + NH_3$$

De asemenea, aceste azoturi sînt descompuse de hidroxizii alcalini și de acizii minerali diluați, pe cînd cea de galiu rămîne stabilă, putînd reacționa numai cu hidroxizii alcalini la cald:

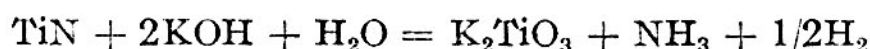


$$GaN + NaOH + 3H_2O \xrightarrow{\text{La cald}} Na[Ga(OH)_4] + NH_3$$

În schimb, apa descompune azotura de cupru (Cu_3N), cu mare degajare de căldură, precum și pe cea de zinc (Zn_3N_2), deosebit de energic, în ambele cazuri cu formare de hidroxid metalic și degajare de amoniac.

Azoturile interstițiale au aspect metalic, fiind, în general, închise la culoare, opace și cu luciu metalic. Temperaturile de topire sînt mult mai înalte decît ale metalelor de origine, cele mai înalte temperaturi fiind atinse de cele de tip MN, ale metalelor din grupele II*B* și V*B*. Azoturile metalelor tranziționale sînt dure, în special azoturile de tip MN ale metalelor din grupele IV*B* și V*B*, a căror durități ating valori între 8—10 în scara Mohs. Azoturile de lantan (LaN), mangan (Mn_4N) sînt casante, iar azotura de zirconiu (ZrN) este fragilă. Dealtfel toate metalele în care au difuzat chiar urme de atomi de azot își modifică în primul rînd proprietățile mecanice, devenind dure, mai puțin plastice și uneori casante. Azotura de cobalt (CoN) este piroforă. Toate azoturile metalelor tranziționale au conductivități ridicate, apropiate de ale metalelor pure. În perioade rezistivitatea azoturilor crește cu numărul atomic. Unele prezintă supraconductivități: NbN la 15 K, VN la 8,2 K, TiN la 4,8 K, iar Re_3N la 4—5 K. Din punct de vedere magnetic, TiN și NbN sînt paramagnetice, CrN antiferomagnetică, Fe_3N și Fe_4N sînt feromagnetice, iar Mn_4N ferimagnetică.

Foarte stabile din punct de vedere termic, sînt și extrem de inerte față de agenții chimici, aceste proprietăți descrescînd în perioade cu creșterea numărului atomic. Dintre ele, cea mai rezistentă față de acizi la rece este azotura de titan (TiN), care se dizolvă numai în apă regală. La cald însă, este ușor atacată de acizi și hidroxizi alcalini. De exemplu:



$$TiN + 2KOH + H_2O = K_2TiO_3 + NH_3 + 1/2H_2$$

În schimb, azotura de vanadiu (VN), stabilă numai față de acizii clorhidric și sulfuric diluați, reacționează cu acizii azotic și sulfuric concentrați la fierbere și se descompun prin topire cu hidroxizii alcalini cu degajare de amoniac. Azoturile de crom (CrN, Cr_2N) se dizolvă chiar și în acidul clorhidric concentrat. La fel de vulnerabile la acțiunea acizilor

la rece se dovedesc și azoturile metalelor din triada fierului, azotura de nichel (Ni_3N) putînd fi descompusă chiar și de apă cu degajare de amoniac.

Aceeași variație a rezistenței față de agenții chimici se observă și în grupe. De exemplu, în grupa IV*B*, dacă TiN este atacată numai de apa regală, ZrN reacționează chiar cu acidul sulfuric concentrat sau cu acidul fluorhidric, rezistînd doar la acizi minerali diluați. Azoturile metalelor din grupa III*B* și de lantanoide de tip MN, care au o poziție intermediară între cele ionice și interstițiale, hidrolizează în prezența apei cu formare de amoniac, fiind, de asemenea, descompuse de acizii minerali.

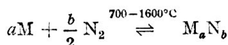
17.3. Întrebuințări

Unele azoturi ale metalelor din blocul *s* se utilizează la obținerea metalelor respective de înaltă puritate prin descompunerea termică. Cea mai mare aplicabilitate dintre azoturile ionice o are azotura de calciu, care este utilizată ca fertilizant în agricultură, deoarece în procesul de hidroliză cu apa degajă amoniac. Totodată ea se mai folosește și în calitate de fungicid. Azoturile metalelor tranziționale, care se remarcă prin duritați apropiate de a diamantului (8—10) precum și prin puncte de topire înalte (2300—3440°C), își găsesc aplicabilitate la obținerea unor metale cu duritatea excepțională și rezistență mare la uzură, ca materiale abrazive și refractare. Printre acestea se află monoazoturile de titan, zirconiu, hafniu, vanadiu, niobiu și tantal. În particular, diferitele faze care se obțin în sistemul Fe—N joacă un rol important în siderurgie la nitrurarea oțelului, care devine foarte dur. O serie de azoturi cum sînt NbN, VN, TiN, ReN și altele se utilizează în calitate de supraconductori.

17.4. Metode de obținere

Nitrurarea metalelor se poate face pe trei căi: încălzirea metalelor fin divizate în azot, amoniac sau amestec de azot cu hidrogen.

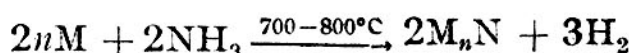
— Nitrurarea cu azot se aplică în vederea obținerii de azoturi de mare puritate, la metalele care se combină direct cu azotul, la temperaturi controlate:



$$aM + \frac{b}{2} N_2 \overset{700-1600°C}{\rightleftharpoons} M_aN_b$$

Litiul absoarbe azot chiar la temperatura camerei, trecînd în Li_3N. Restul metalelor cum sînt cele alcalino-pămîntoase, ale elementelor din grupa III*B* și lantanoide, reacționează la temperaturi cuprinse între 700—950°C, iar metalele tranziționale din grupele IV*B* și V*B*, cromul și uraniul formează azoturi la temperaturi între 1200—1600°C.

— Nitrurarea cu amoniac gazos se realizează la temperaturi de 700—800°C, în cazul pulberilor de metale care nu reacționează direct cu azotul, cum sînt cele din grupa cromului și din triada fierului:



$$2nM + 2NH_3 \xrightarrow{700-800°C} 2M_nN + 3H_2$$

— În cazul metalelor care pot genera mai multe tipuri de azoturi, pentru obținerea unui anumit tip se utilizează un amestec de amoniac cu hidrogen într-un raport bine determinat, la anumite presiuni și temperaturi.

Nitrurarea compușilor metalici. Azoturile de magneziu, titan, zirconiu, hafniu, vanadiu și crom se obțin prin nitrurarea oxizilor cu azot la temperaturi de circa 1250°C, în prezență de carbon, aluminiu sau magneziu. De exemplu:



$$2TiO_2 + N_2 + 4C \rightarrow 2TiN + 4CO$$

Alteori se pot nitrura, în atmosferă de azot, amalgamele de calciu, bariu sau hidrurile de titan, vanadiu sau lantanoide cu azot sau amoniac, la circa 1000°C. Halogenurile de galiu, indiu, titan, toriu, și altele se nitrurează cu amoniac gazos, între 1200—1400°C. De exemplu:

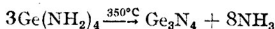


$$3TiCl_4 + 16NH_3 \rightarrow 3TiN + 12NH_4Cl + 1/2N_2$$

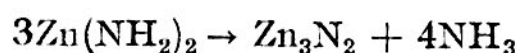
Descompunerea termică a unor halogenuri complexe de amoniu sau a amidurilor metalice:

— Descompunerea fluorometalaților de amoniu de tipul $(NH_4)_n[MF_m]$, unde M = Al, Cr, Fe, Nb, Ta, U, se realizează între 300—800°C, în atmosferă de amoniac.

— Descompunerea amidurilor metalice de tipul $M(NH_2)_n$ se face în vederea obținerii unor azoturi de beriliu, germaniu, zinc, cadmiu, cobalt și nichel. De exemplu:

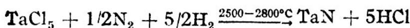


$$3Ge(NH_2)_4 \xrightarrow{350°C} Ge_3N_4 + 8NH_3$$



$$3Zn(NH_2)_2 \rightarrow Zn_3N_2 + 4NH_3$$

Descompunerea termică a halogenurilor după procedeul van Arkel, pe filament de wolfram, în atmosferă de azot și hidrogen:



$$TaCl_5 + 1/2N_2 + 5/2H_2 \xrightarrow{2500-2800°C} TaN + 5HCl$$



$$2TiCl_4 + N_2 + 4H_2 \rightarrow 2TiN + 8HCl$$

Pe această cale se obțin azoturile de titan, zirconiu, hafniu, vanadiu și tantal.

18. Fosfuri metalice

Fosforul este unul din elementele care se combină la cald, practic, cu toate metalele, chiar și cu cele din familia platinei, spre a forma fosfuri metalice, analoage întrucîtva azoturilor. Numai cu bismutul și mercurul nu se combină decît pe căi indirecte, mai ales prin reacție cu fosfină (tabelul 18.1).

18.1. Structură

Fosfurile metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase formează compuși ionici de tipul M_3P respectiv M_3P_2, în a căror rețele sînt prezenți ioni de M^{n+} și P^{3-}. Dintre aceștia, compușii cu beriliu și magneziu prezintă rețele cubice de tip anti-Sc_2O_3. Majoritatea metalelor de tip *p* formează fosfuri cu legături predominant covalente, de tip MP, în cadrul cărora fosfurile de aluminiu, galiu și indiu cristalizează în rețele cubice de tip blendă. Spre deosebire de fosfurile metalelor alcalino-pămîntoase, cele din grupa II*B* adoptă rețele tetragonale, cu excepția Hg_3P_2 — romboedrică. Metalele tranziționale *d* din grupele IV*B*—VII*B* formează mai multe specii de fosfuri interstițiale, dintre care cele mai importante sînt cele de tip:

— MP cubice, tetragonale, ortorombice sau hexagonale. În cadrul rețelelor ortorombice, atomii de metal formează lanțuri infinite în zigzag, iar atomii de fosfor înconjoară octaedric (deformat) fiecare atom de metal (tabelul 18.2);

— MP_2 ortorombice sau monoclinice. În rețelele ortorombice de tip $ZrAs_2$, atomii de fosfor formează lanțuri în zigzag, în direcția axei *b*. În rețelele monoclinice de tip $NbAs_2$, atomii metalici ocupă vîrfurile prismelor trigonale care au o față tetragonală comună, iar jumătate din atomii de fosfor formează perechi P_2;

— M_3P care cristalizează în rețele tetragonale centrate de tip Ti_3P. În astfel de rețele cristalizează toate fosfurile de tip M_3P ale metalelor

Tabelul 18.1

Fosfurile elementelor.

Li_3P	Be_3P_2											BP $B_{12}P_2$ $B_{12}P_2$	P_2C_6	$(PN)_n$ P_4N_6 P_3N_5	$(PO)_n$ P_4O_6 (PO_2) P_4O_{10}	PF_3 PF_5	Ne
Na_3P	Mg_3P_2											AlP	SiP	P	P_4S_3 P_4S_5 P_4S_7 P_4S_{10}	P_2Cl_4 PCl_3 PCl_5	Ar
K_3P	Ca_3P_2	ScP	TiP Ti_2P Ti_3P TiP_2 Ti_4P_3 Ti_5P_3	VP V_3P VP_2	CrP Cr_3P CrP_2	MnP Mn_2P Mn_3P Mn_3P_2	FeP Fe_2P Fe_3P FeP_2	CoP Co_2P CoP_3 Co_2P_3	NiP NiP_2 Ni_3P NiP_3 Ni_2P Ni_3P_2	CuP Cu_2P Cu_2P_3 CuP_3 Cu_3P	Zn_3P_2 ZnP_2	GaP	GeP	As	Se	PBr_3 PBr_5	Kr
Rb_3P	Sr_3P_2	YP	ZrP Zr_3P ZrP_2	NbP Nb_3P NbP_2 Nb_7P_4	MoP Mo_3P MoP_2 Mo_4P_3	TcP Tc_2P	RuP Ru_2P RuP_2	RhP Rh_2P RhP_2 Rh_4P_3	PdP_3 Pd_3P PdP_2 Pd_7P_3	AgP Ag_3P AgP_2 Ag_2P_3	Cd_2P Cd_3P_2 CdP_2 CdP_7	InP	SnP SnP_3 Sn_3P_2 Sn_4P_3 Sn_4P_3	SbP	P_2Te_3	P_2I_4 PI_3 PI_5	Xe
Cs_3P Cs_2P_5	Ba_3P_2	LaP	HfP Hf_3P HfP_2 Hf_2P	TaP Ta_3P TaP_2 Ta_2P Ta_3P	WP WP_2 W_3P	ReP ReP_3 ReP_2 Re_2P	OsP_2	Ir_2P IrP_2	Pt_2P PtP_2 Pt_5P_2	AuP Au_3P Au_2P_3 Au_3P_4	Hg_3P Hg_3P_2	Tl_3P TlP_3 TlP_3	PbP_5	BiP	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

CeP	PrP	NdP	Pm	SmP	EuP	GdP	TbP	DyP	HoP	ErP	TmP	YbP	LuP
ThP Th_3P_4 $ThP_{0,7}$	Pa	UP U_3P_4 UP_2	Np	PuP	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Tabelul 18.2

Clasificarea principalelor fosfuri metalice după tip şi structură.

Tipul	Structura (tipul)	Exemple de fosfuri
M_3P	Tetragonală centrată (Ti_3P)	$Ti_3P, Zr_3P, Hf_3P, V_3P, Nb_3P, Ta_3P, Cr_3P, Mo_3P, W_3P$ $Mn_3P, Fe_3P, Ni_3P, Cu_3P$
M_2P	Ortorombică Hexagonală Rombică (anti-$PbCl_2$) Cubică (anti-CaF_2)	Ta_2P, Hf_2P, Co_2P Fe_2P, Ni_2P Ru_2P Rh_2P, Ir_2P
MP	Cubică (blendă) Cubică (NaCl) Hexagonală (NiAs) Tetragonală (NbAs) Ortorombică (MnP)	AlP, GaP, InP LnP, TiP, ZrP, HfP VP, FeP, CoP NbP, TaP, MoP CrP, WP, CoP, NiP, RuP
MP_2	Cubică (pirită) Monoclină (FeAsS) Tetragonală Ortorombică ($ZrAs_2$) Monoclină ($NbAs_2$) Ortorombică (marcasită) Specială (MoP)	PtP_2 RhP_2, IrP_2 ZnP_2 TiP_2, ZrP_2, HfP_2 $VP_2, NbP_2, TaP_2, CrP_2, WP_2, NiP_2$ FeP_2, RuP_2, OsP_2 MoP_2
M_3P_2	Tetragonală Cubică (anti-Sc_2O_3) Romboedrică	Zn_3P_2, Cd_3P_2 Be_3P_2, Mg_3P_2 Hg_3P_2
M_4P_3	Specială (anti-Th_3P_4) Specială	Ti_4P_3 Mo_4P_3
M_7P_4	Monoclină	Nb_7P_4
M_3P_4	Hexagonală	Ni_3P_4

tranziţionale din grupele IV*B*—VII*B* inclusiv din triada fierului. Ele se caracterizează prin faptul că atomul de fosfor este coordinat de 9 atomi metalici situaţi în colţurile unui tetrakisdecaedru;

— M_2P rombice sau hexagonale. În reţele rombice (pseudohexagonale) atomii de metal formează o reţea hexagonal-compactă, puţin deformată, în care sînt intercalaţi atomii de fosfor. În particular, fosfurile de metale platinice pot fi grupate, după tip, în:

— M_2P cubice (anti-CaF_2);

— MP_2 cubice (pirită), ortorombice (marcasită) şi monoclinice (FeAsS)

Cît priveşte fosfurile lantanoidelor şi actinoidelor de tip MP, acestea cristalizează în reţele cubice (NaCl), iar cele de tip An_3P_4 în reţea specială de Th_3P_4. Menţionăm că Th_3P_4 are o reţea constituită din două reţele omogene şi anume: o reţea de atomi de toriu formată din octaedrii

deformați și alta de atomi de fosfor situați după o simetrie dodecaedrică deformată (fig. 18.1).

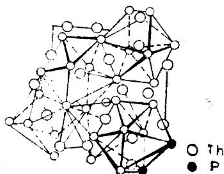


Fig. 18.1. Structura fosfurii de toriu (Th_3P_4).

Există și cîteva cazuri particulare de structuri, cum sînt Ti_5P_3, Nb_7P_4 etc. Compusul Ti_5P_3 este singurul cu structură de tip Mn_5Si_3, format din triunghiuri și hexagoane situate în straturi suprapuse, cu o rotație de 60°. La fel, Ti_4P_3 este singurul care prezintă structură de tip anti-Th_3P_4, în care atomul de fosfor este situat într-o anti prismă pătratică formată din atomi metalici, pe cînd în majoritatea fosfurilor atomul de fosfor are o înconjurare trigonal-prismatică. În cazul Nb_7P_4, rețeaua monoclină este alcătuită din prisme Nb_6P înlănțuite, avînd atomi de niobiu suplimentari în spațiile intermediare.

Metalele tranziționale de la sfîrșitul seriei *3d* (Mn, Fe, Co, Ni, Cu) au o mare tendință de a forma soluții solide M—P. Au fost studiate

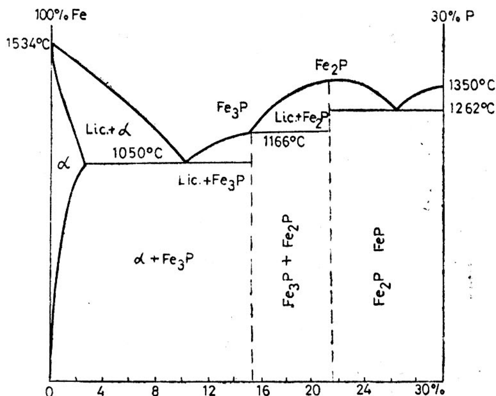


Fig. 18.2. Diagrama de faze fier-fosfor.

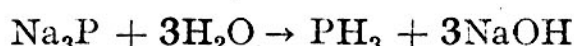
diagramele de echilibru, dintre care cea mai importantă este diagrama Fe—P cu pînă la 1,7% (fig. 18.2) cu repercursiuni în metalurgia fontelor, oțelurilor și aliajelor în general.

18.2. Proprietăți

Fosfurile metalelor din grupele principale sînt substanțe solide, cristaline sau pulverulente, foarte variat colorate, chiar intens colorate cum sînt cele alcaline, unele avînd aspect metalic, ca de exemplu Ba_3P_2 —

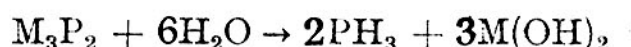
strălucitoare, InP și SbP — argintii. Substanțe dure (Mg_3P_2, GaP, Sn_3P_4) și casante (Mg_3P_2, InP, SbP), pot prezenta proprietăți fizice speciale, cum este cazul monofosfurii de galiu, care are proprietăți de semiconductor (de tip *n*) și fotoelectrice. Se topesc la temperaturi ridicate, uneori cum sînt cele realizate în arc electric (Si_3P_2). Fosfura de aluminiu nu se topește și nu se descompune nici la 1000°C, pe cînd fosfurile metalelor alcalino-pămîntoase, prin încălzire, se aprind și ard în oxigen. De asemenea, fosfura de bismut în aer este instabilă, oxidîndu-se prin fierbere cu apă. Aluminiul și fosfurile sale nu se amestecă nici în stare lichidă, nici solidă, iar staniul formează cu fosforul aliaje. La cald, fosfurile metalelor alcalino-pămîntoase reacționează cu halogenii, fosfura de calciu chiar și cu NO_2, $KClO_3$ și $KMnO_4$, iar fosfura de stronțiu este descompusă de carbon la temperaturi înalte. Un caz aparte îl constituie fosfura de cesiu, care se dizolvă în amoniac lichid fără descompunere.

Fosfurile metalelor alcaline sînt foarte sensibile la apă, fiind instabile în aer umed, cînd se descompun cu degajare de hidrogen fosforat:



$$Na_3P + 3H_2O \rightarrow PH_3 + 3NaOH$$

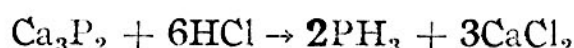
La fel reacționează și fosfurile metalelor alcalino-pămîntoase, de aluminiu și plumb, stabilitatea față de apă scăzînd în grupă odată cu creșterea numărului atomic:



$$M_3P_2 + 6H_2O \rightarrow 2PH_3 + 3M(OH)_2$$

Fosfura de aluminiu se descompune și sub acțiunea hidroxizilor alcalini, cu degajare de fosfină. În schimb, fosfura de galiu este stabilă față de apă, chiar la fierbere. Fosfurile metalelor de tip *s* și *p* sînt descompuse de acizii minerali diluați, cu excepția celor de aluminiu care necesită acizi concentrați.

De exemplu:



$$Ca_3P_2 + 6HCl \rightarrow 2PH_3 + 3CaCl_2$$

În particular, fosfura de galiu se descompune în acid azotic și în hidroxizi alcalini, degajînd fosfină.

Fosfurile metalelor din grupa III*B* și ale lantanoidelor, în principal de tipul MP, reamintesc în comportări pe cele alcalino-pămîntoase și de aluminiu, hidrolizînd în aer umed. Fosfurile metalelor din grupa cuprului se apropie mai mult de cele ale metalelor tranziționale *d*, atît ca aspect și culoare, dar mai ales ca stabilitate față de agenții chimici, stabilitate care scade în grupă de la cupru la aur și în funcție de tipul fosfurii. Astfel, pe cînd fosfurile de tipul M_3P sînt insolubile în apă și acid clorhidric, fiind descompuse de acidul azotic și de apa regală, fosfura de aur de tipul AuP este descompusă chiar de apă, hidroxizii alcalini și acidul azotic diluat aprinzîndu-se în contact cu acidul azotic concentrat. La fel variază și stabilitatea termică. Pe cînd fosfurile de cuprul (Cu_3P și CuP_2) sînt stabile pînă la 1110°C, monofosfura de aur se descompune chiar la 100°C.

Fosfurile metalelor din grupa II*B*, de tip M_3P_2, se prezintă sub formă de cristale cenușii cu aspect metalic, cea de cadmiu posedînd conductibi-

litate electrică de tip *n*. Spre deosebire de fosfurile de zinc şi cadmiu care la încălzire distilă, fosfura de mercur (Hg_3P_2) se descompune în elemente, iar în aer se aprinde. Stabile față de apă, ele sînt descompuse de acizii minerali diluați ușor la rece, repede la cald, cu degajare de fosfină.

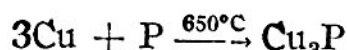
Fosfurile metalelor tranziționale din grupele IV*B*—VIII*B* sînt substanțe cu pronunțat caracter metalic, colorate de la cenușiu la negru, dure (MnP, Mn_3P, MnP_2, IrP_2), casante (TiP, MnP, Mn_2P, FeP, FeP_2, Fe_3P) și greu fuzibile (TiP, CrP, MoP, Rh_2P). Fosfurile de mangan au proprietăți magnetice apreciabile, iar cele de fier şi nichel au propietăți feromagnetice. Încălzite în aer, MnP_2, Fe_2P, Ni_3P se oxidează, iar TiP, WP și WP_2 ard între 600—800°C. Dintre ele cele mai stabile sînt VP, care se descompun la 1320°C, OsP_2 la 1190°C și ReP la 1162°C. Stabile față de apă la rece, fosfurile metalelor din grupele IV*B*—VI*B* sînt stabile și față de acizii minerali diluați și concentrați. NbP reacționează cu acidul azotic concentrat sau cu un amestec de acid sulfuric și azotic concentrați, energic, iar TaP_2 este atacată de hidroxidul de sodiu și de acidul azotic fierbinți. Fosfurile de wolfram (WP și WP_2), rezistente la toți acizii, se dizolvă numai în amestec de acid azotic și fluorhidric concentrați. Fosfurile de cobalt se dizolvă ușor în acid azotic, cele de nichel în acid azotic sau sulfuric, Ni_3P chiar în soluții diluate de acid clorhidric, cea mai rezistentă dintre fosfurile de nichel fiind Ni_2P. Dintre fosfurile de metale platinice, cele mai stabile la agenții chimici sînt fosfurile de ruteniu, osmiu și platină care nu reacționează cu alcaliile și acizii minerali, fiind atacate numai de apa regală. Fosfurile de rodiu reacționează cu apa regală, acizii azotic și sulfuric concentrați. La fel IrP_2, stabilă în HCl și HNO_3, se descompune la fierbere cu H_2SO_4 concentrat și apă regală la cald.

18.3. Întrebuințări

Numeroase fosfuri metalice, cum sînt cele de fier și mangan *(feromanganul)*, se utilizează la scară industrială ca dezoxidanți la elaborarea fontelor și oțelurilor, În același scop se adaugă fosfuri ale unor metale neferoase (Sn_3P_4) în procesele de elaborare a aliajelor. Fosfurile de cupru cu 2—2,5% P înlocuiesc cu succes bronzurile stanoase, fiind recomandate la confecționarea pieselor turnate pentru robinete, iar fosfurile de wolfram se folosesc la acoperirea pieselor ce trebuie să reziste la oxidare, cum sînt unele repere din structura vehiculelor spațiale. Datorită proprietăților magnetice apreciabile, fosfurile de mangan intră în compoziția magneților artificiali, iar fosfurile de cadmiu și de galiu se folosesc ca semiconductori de tip *n*, cea de galiu fiind utilizată în calitate de fotoelement. Fosfura de zinc se utilizează ca otravă contra rozătoarelor.

18.4. Metode de obținere

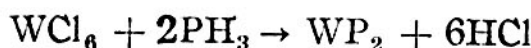
Sinteză directă din elemente, prin încălzirea pulberilor metalice cu fosfor roșu, la temperaturi variabile, în vid, în tuburi închise. De exemplu:



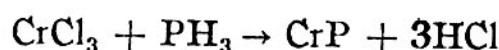
$$3Cu + P \xrightarrow{650°C} Cu_3P$$

În particular, Na_3P se obține reacționînd un amestec de sodiu și fosfor roșu în amoniac lichid. Amoniacatul care rezultă, $Na_3P \cdot NH_3$, se încălzește la 180°C, cînd se descompune în Na_3P și NH_3.

Incălzirea unor compuși metalici, în special halogenuri, în atmosferă de fosfină. De exemplu:



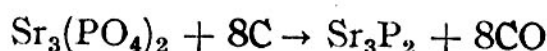
$$WCl_6 + 2PH_3 \rightarrow WP_2 + 6HCl$$



$$CrCl_3 + PH_3 \rightarrow CrP + 3HCl$$

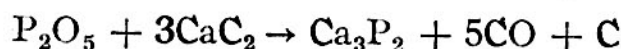
Fosfura de potasiu, K_3P, se obține prin trecerea fosfinei printr-o soluție amoniacală de săruri de amoniu și potasiu.

Reducerea fosfaților metalelor alcalino-pămîntoase cu cărbune, în cuptor electric, sau cu magneziu (prin aprindere). De exemplu:



$$Sr_3(PO_4)_2 + 8C \rightarrow Sr_3P_2 + 8CO$$

Fosfura de calciu se obține și prin reducerea P_2O_5 cu carbură de calciu:



$$P_2O_5 + 3CaC_2 \rightarrow Ca_3P_2 + 5CO + C$$

Electroliza topiturilor formate dintr-un amestec de oxizi și acid metafosforic sau polifosfat de sodiu în creuzet de grafit.

— electroliza $MoO_3 + H_3PO_4$ la 1400°C → MoP.

19. Oxizii metalici

Elementele metalice, prin combinare directă cu oxigenul sau pe căi indirecte, formează oxizi, în majoritatea cazurilor, corespunzători stărilor de oxidare în care acestea se pot manifesta. Compușii conținînd ioni de oxigen O^{2-}, oxizii metalici pot fi clasificați în următoarele tipuri: M_2O, MO, M_2O_3, MO_2, M_2O_5, MO_3, M_2O_7, MO_4, precum și o grupă specială de oxizi dubli (micști). Metalele puternic electropozitive de tip *s* formează cîte o singură specie oxidică, M_2O în cazul alcalinelor și MO în cazul alcalino-pămîntoaselor (tabelul 19.1).

Metalele de tip *p* și cele tranziționale *d*, caracterizate prin proprietatea de a funcționa în mai multe stări de oxidare, generează mai multe specii oxidice (tabelul 19.2).

În general, starea maximă de oxidare pe care o poate realiza un metal dat față de oxigen corespunde cu numărul grupei. Excepție fac elementele din grupa VIII*B*, dintre care numai ruteniul și osmiul pot atinge starea maximă de oxidare (VIII) în tetraoxizii lor (RuO_4, OsO_4), precum și elementele din grupa I*B*, care pot forma oxizi și în alte stări de oxidare decît cea caracteristică grupei. Sub acest aspect oxigenul, întocmai ca și fluorul, se remarcă prin capacitatea de a stabiliza stările înalte de oxidare ale metalelor (OsO_4, OsF_8) precum și stările de oxidare mai puțin obișnuite sau necaracteristice ale unor metale: cobalt (IV) în $CoO_2 \cdot H_2O$, nichel (III) în $Ni_2O_3 \cdot H_2O$, cupru (III) în Cu_2O_3 și argint (II) în AgO.

Natura legăturilor $M-O$ în clasa oxizilor normali variază cu natura metalului, de la legături ionice, covalent-ionice la legături covalente. În grupele principale

Tabelul 19.1

Oxizii metalelor din blocurile *s* și *p* și caracteru acido-bazic.

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA
Li_2O	BeO^*		*) amfoter **) acid		
Na_2O	MgO^*	$Al_2O_3^*$			
K_2O	CaO	$Ga_2O_3^*$ GaO Ga_2O	GeO_2^* GeO		
Rb_2O	SrO	In_2O_3 InO In_2O	SnO_2^* SnO^*	$Sb_2O_5^*$ $Sb_2O_4^*$ $Sb_2O_3^*$	
Cs_2O	BaO	Tl_2O_3 Tl_2O	PbO_2^* PbO^* Pb_2O	$Bi_2O_5^{**}$ BiO_2^* Bi_2O_3	PoO_3^{**} PoO_2 PoO

Tabelul 19.2

Oxizii metalelor din blocul *d* și caracterul acido-bazic.

IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB			IB	IIB
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
				$Mn_2O_7^{**}$					
			CrO_3^{**}	MnO_3^{**}					
		$V_2O_5^{*}$							
	TiO_2^{*}	VO_2^{*}	CrO_2^{*}	MnO_2^{*}		CoO_2^{*}			
Sc_2O_3	Ti_2O_3	V_2O_3	$Cr_2O_3^{*}$	$Mn_2O_3^{*}$	$Fe_2O_3^{*}$	$Co_2O_3^{*}$	$Ni_2O_3^{*}$	$Cu_2O_3^{*}$	
	TiO	VO	CrO	MnO	FeO	CoO	NiO	CuO	ZnO^{*}
							Ni_2O	Cu_2O	
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
					RuO_4^{**}				
				$Tc_2O_7^{**}$					
			MoO_3^{**}	TcO_3^{**}					
		$Nb_2O_5^{*}$	$Mo_2O_5^{*}$		$Ru_2O_5^{*}$				
	ZrO_2^{*}	NbO_2^{*}	MoO_2^{*}	TcO_2^{*}	RuO_2^{*}	RhO_2^{*}	PdO_2^{*}		
Y_2O_3	Zr_2O_3	Nb_2O_3	Mo_2O_3		Ru_2O_3	Rh_2O_3	Pd_2O_3		
	ZrO	NbO	MoO			RhO	PdO	AgO	CdO
								Ag_2O	
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
					OsO_4^{**}				
				$Re_2O_7^{**}$					
			WO_3^{**}	ReO_3^{**}		IrO_3^{**}	PtO_3^{**}		
		$Ta_2O_5^{*}$		$Re_2O_5^{*}$					
	HfO_2^{*}	TaO_2^{*}	WO_2^{*}	ReO_2^{*}	OsO_2^{*}	IrO_2^{*}	PtO_2^{*}		
La_2O_3		$Ta_2O_3^{*}$		$Re_2O_3^{*}$	$Os_2O_3^{*}$	$Ir_2O_3^{*}$	$Pt_2O_3^{*}$	$Au_2O_3^{*}$	
	HfO	TaO		ReO	OsO		PtO		HgO

Oxizi bazici (nemarcați); *) Oxizi amfoteri; **) Oxizi acizi

caracterul ionic al legăturilor M — O crește cu numărul atomic. O variație similară se observă și de-a lungul perioadelor. În acest sens, oxizii metalelor de tip *s*, cu excepția BeO și MgO, sînt oxizi cu caracter predominant ionic, rețelele cristaline fiind alcătuite din ioni de O^{2-} și M^{n+}. Oxizii metalelor de tip *p* și *d*, cu mici excepții, se caracterizează prin existența unor legături covalent-ionice, deși formal structurile lor pot fi considerate ionice. Oxizii de beriliu, magneziu, stibiu și ai elementelor din grupa zincului conțin legături covalente.

19.1. Structură

Majoritatea oxizilor metalici sînt alcătuiți din rețele cristaline tridimensionale ionice sau covalente. Un număr restrîns de oxizi au structuri moleculare, în lanțuri sau stratificate.

Oxizi cu structuri ionice. În general, oxizii metalici din clasele M_2O, MO și M_2O_3, cu unele excepții (BeO, MgO, ZnO, CdO, Cu_2O, Ag_2O), posedă rețele cristaline relativ simple, în care ionii de O^{2-} realizează mpachetări cubice hexagonale sau romboedrice, în așa fel încît rezultă o serie de goluri tetraedrice sau octaedrice, în care sînt dispuși ionii metalici puțin voluminoși în raport cu cei de oxigen (tabelul 19.3).

Oxizii metalelor alcaline de tip M_2O, denumiți și *protoxizi* deoarece dintre toate tipurile de oxizi normali ai metalelor sînt cei mai săraci în oxigen, cristalizează în rețeaua cubică a antifluorinei. Dacă ionii metalici dispuși în golurile tetraedrice abia sînt înconjurați de patru ioni de O^{2-}, aceștia din urmă sînt coordinați de opt ioni metalici. Excepție face Cs_2O cu rețea stratificată, de tip anti$-CdI_2$.

Aproape toți oxizii de tip MO cristalizează în rețeaua cubică a clorurii de sodiu, în care, atît ionii metalici cît și cei de oxigen sînt coordinați octaedric. Oxizii de beriliu și magneziu din grupele principale și oxizii de la sfîrșitul seriilor de metale tranziționale (ZnO, CuO, PdO, PtO) prezintă rețele distorsionate din cauza caracterului covalent al legăturilor $M-O$. Metalele în stare de oxidare (III) generează *sesqui-oxizi* de tipul M_2O_3. Denumirea se referă la raportul dintre oxigen și metal în moleculă, „sesqui" însemnînd în latinește „o dată și jumătate". Trioxizii de dielement aparțin la trei grupe structurale de bază:

— oxizi cu rețele hexagonale de tip corindon (α-Al_2O_3), cu coordinare octaedrică a metalului, caracteristice unor elemente din grupa aluminiului (Al, Ga, In) și unor metale tranziționale din seria **3*d*** (Ti, V, Cr, Fe, Co);

Tabelul 19.3

Clasificarea oxizilor metalici cu structură tridimensională.

Tipul oxidului	Sistemul cristalin	Tipul structurii	NC M:O	Oxizi metalici
M_2O	Cubic	Antifluorină	4:8	Li_2O, Na_2O, K_2O, Rb_2O
	Cubic	Cuprit	2:4	Cu_2O, Ag_2O
MO	Cubic	NaCl	6:6	MgO, CaO, SrO, BaO, TiO, ZrO, VO, NbO, TaO, CrO, MnO, **FeO**, CoO, NiO, CdO, ThO, PaO, UO, NpO, PuO, AmO, BkO
	Cubic	Blendă	4:4	BeO, ZnO
	Hexagonal	Würtzită	4:4	BeO, ZnO
	Tetragonal		4:4	PdO, PtO, CuO
	Monoclinic		6:4	PdO, PtO, CuO
M_2O_3	Romboedric	Corindon	6:4	α-Al_2O_3, α-Ga_2O_3, In_2O_3, Ti_2O_3, V_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3, Co_2O_3, Rh_2O_3
	Hexagonal	A-M_2O_3	7:6,4	La_2O, Ce_2O_3, Pr_2O_3, Nd_2O_3, Sm_2O_3, Ac_2O_3
	Cubic	C-M_2O_3	6:4	Ga_2O_3, In_2O_3, Tl_2O_3, Sc_2O_3, Y_2O_3, Ce_2O_3, Pr_2O_3, Nd_2O_3, Sm_2O_3, Eu_2O_3, Gd_2O_3, Tb_2O_3, Dy_2O_3, Ho_2O_3, Eu_2O_3, Tm_2O_3, Yb_2O_3, Lu_2O_3, α-Mn_2O_3, Pu_2O_3, Am_2O_3, Cu_2O_3
MO_2	Tetragonal	Rutil	6:3	GeO_2, SnO_2, PbO_2, TiO_2, VO_2, NbO_2, CrO_2, MoO_2^*, WO_2^*, MnO_2, TcO_2, ReO_2, RuO_2, RhO_2, OsO_2, IrO_2
	Cubic	Fluorină	8:4	PoO_2, ZrO_2, HfO_2, CrO_2, PrO_2, ThO_2, PaO_2, UO_2, NpO_2, PuO_2, AmO_2, CmO_2
MO_3	Cubic	ReO_3	6:2	WO_3^*, ReO_3

*) Retea diotorsionată

— oxizi cu rețele hexagonale distorsionate de tip A-M_2O_3, caracteristice metalelor tranziționale 4*f* de la La la Sm, în care metalul este heptacoordinat ;

— oxizi cu rețele hexagonale de tip C-M_2O_3, caracteristice pentru taliu, scandiu și ytriu, precum și unor metale tranziționale 4*f* și 5*f*, cu coordinare octaedrică a metalului. Dioxizii metalelor (MO_2) deși adoptă structuri formal ionice de tip fluorină sau rutil, comportarea lor, ca dealtfel și a celor de tip M_2O_3, arată un grad pronunțat de covalență. Interesant este faptul, că pe cînd majoritatea dioxizilor corespunzători metalelor de tip *p* și *d* cristalizează în rețele tetragonale de tip rutil, în care metalul este coordinat octaedric, numai dioxizii de poloniu, zirconiu și hafniu, întocmai ca dioxizii lantanoidelor și actinoidelor, posedă rețele cubice de tip fluorină, în care metalul este octacoordinat. Un caz particular îl constituie trioxidul de reniu (ReO_3), care, cristalizează în rețea cubică, avînd reniul octacoordinat. Trioxidul de wolfram cristalizează într-o rețea analoagă distorsionată.

Oxizi cu structuri covalente. Oxizii cu legături predominant covalente prezintă rețele distorsionate în care ionii de oxigen nu sînt echidistanți față de ionii metalelor, distorsiunile apărînd ca o consecință a efectelor covalenței. Totodată se manifestă o reducere a numărului de coordinare în rețea. Astfel, oxizii de cupru (I) de tip M_2O cristalizează în rețele cubice covalente denumite *cuprit*, în care metalul este numai dicoordinat, iar oxigenii sînt tetracoordinați de atomii metalici. La fel, oxizii de beriliu și de cadmiu, dimorfi, deși folosesc rețele hexagonale (tip würtzită) sau rețele cubice (tip blendă), se caracterizează prin tetracoordinarea atomilor de metal și a celor de oxigen (4 :4). Un alt exemplu îl constituie CuO dimorf (tetragonal sau monoclin), în care fiecare ion metalic este înconjurat de patru ioni de oxigen în plan, formînd rețele distorsionate, în sensul că, pe lîngă cei patru ioni de oxigen, în jurul metalului se găsesc, la distanță mai mare, încă doi ioni de oxigen. La oxizii superiori, distorsiunile se manifestă prin apropierea mai mare a unui ion de oxigen de ionul metalic, cum este cazul VO_2, cu structură de tip rutil și coordinare octaedrică.

Structuri oxidice moleculare. Unii oxizi ai metalelor în stări de oxidare (III) și mai mari se caracterizează prin structuri moleculare, în care nodurile rețelelor sînt ocupate de molecule bi- sau poliatomice, sau de molecule covalente, în care forțele de rețea sînt, mai ales, de tip van der Waals. Astfel, varietățile cubice ale dimerilor $(Sb_2O_3)_2 \sim Sb_4O_6$ și $(Sb_2O_5)_2 \sim Sb_4O_{10}$ sînt constituite din rețele moleculare în nodurile cărora sînt dispuse molecule de tip ciclic, urotropinic, cu cei patru atomi de stibiu situați în vîrfurile unui tetraedru (fig. 19.1).

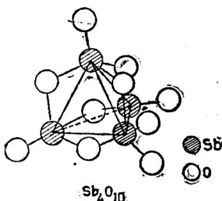


Fig. 19.1. Structura urotropinică a moleculelor de Sb_4O_{10}.

Structuri oxidice în lanțuri. Structurile catenare sînt, de asemenea, puțin reprezen-

tative pentru clasa oxizilor metalici. Un bun exemplu îl constituie oxidul de mercur (HgO), compus dimorf care cristalizează fie în rețele rombice alcătuite din lanțuri plane în zigzag (v. fig. 6.37), fie în rețele hexagonale compuse din lanțuri elicoidale. Varietatea ortorombică a trioxidului de diantimoniu, compus macromolecular $(Sb_2O_3)_n$, este alcătuit din piramide trigonale, unite în lanțuri duble infinite (v. fig. 6.43). Pentaoxidul de divanadiu (V_2O_5) este format din bipiramide trigonale cu atomul de vanadiu pentacoordinat, care se unesc prin atomii de oxigen ai unor muchii comune, formînd catene în zigzag în direcția axei *c*. La rîndul lor, catenele se unesc prin alți oxigeni, rezultînd straturi paralele. De asemenea, pentaoxidul de diniobiu (Nb_2O_5), cu structură foarte complicată, prezintă, printre altele, o varietate monoclinică formată din lanțuri de octaedre NbO_6, care dau naștere la structuri bloc. Trioxidul de crom (CrO_3) se remarcă prin structura rombică polimeră alcătuită din lanțuri infinite de grupe tetraedrice CrO_4, analoage cu cele din structura trioxidului de sulf (SO_3).

Structuri oxidice stratificate. Printre puținele structuri oxidice stratificate ale metalelor se numără oxidul de cesiu Cs_2O, cu rețea hexagonală de tip anti-CdI_2, oxizii de plumb (II) și staniu (II) cu rețele cristaline tetragonale stratificate și trioxidul de molibden. Acesta din urmă posedă o rețea rombică stratificată distorsionată, în care metalul este hexacoordinat.

Nestoechiometria oxizilor. Caracterizate printr-un mare grad de complexitate, structurile multor oxizi metalici, deși aparent foarte simple, în realitate, din cauza unui surplus de metal sau de oxigen, prezintă devieri de la stoechiometrie, devieri cărora le corespund varietăți ale unor proprietăți, în special a conductibilității și culorii. Nestoechiometria explică de ce unii oxizi, cum sînt cei de titan, staniu, molibden, care conțin frecvent un complex de metal, au proprietăți conductoare, iar FeO, NiO, CuO, Bi_2O_3, cu surplus de oxigen se comportă ca semiconductori foarte slabi. Alteori, devierile de la stoechiometrie și variațiile de conductibilitate se datoresc prezenței în rețeaua cristalină a oxizilor de ioni metalici de aceeași specie, dar în stări de oxidare diferite, care permite un transfer de sarcini între aceștia. De exemplu, ca o consecință a fenomenului amintit, varietatea verde de NiO prezintă proprietăți izolatoare, pe cînd varietatea neagră-cenușie se comportă ca un semiconductor moderat. În toate cazurile, devierile de la stoechiometrie se datoresc, în principal, condițiilor de sinteză.

Suboxizi metalici. Suboxizii metalici sînt compuși săraci în oxigen. Printre ei se află în primul rînd *protoxizii* metalelor de tipul M_2O, adică oxizii normali ai metalelor, cu cel mai puțin conținut de oxigen. Spre deosebire de protoxizii metalelor alcaline care cristalizează în structură de tip antifluorină, în care metalul este tetracoordinat, protoxizii elementelor din subgrupă (Cu_2O și Ag_2O) cristalizează în rețele de tip cuprit, în

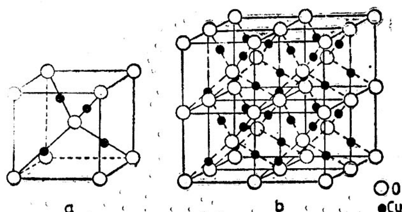
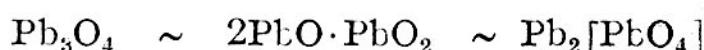
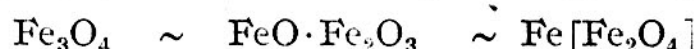


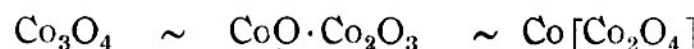
Fig. 19.2. Structura cupritului (Cu_2O): *a* — celula elementară; *b* — rețeaua cupritului.

care metalul este coordinat numai de doi atomi de oxigen (fig. 19.2). Existența protoxizilor de aur (Au_2O) și de mercur (Hg_2O) a fost recent contestată. Elementele din grupa aluminiului, de asemenea, prezintă protoxizi M_2O; M = Al, Ga, In, Tl, cel mai important fiind protoxidul de taliu, derivatul de aluminiu existînd la temperaturi peste 1000°C. Prin oxidarea lentă a plumbului în amestec cu vapori de apă s-a obținut protoxidul Pb_2O, sub forma unor cristale cubice negre, stabile în vid pînă la 375°C. În afară de protoxizi, s-au obținut o serie de suboxizi cu un conținut și mai scăzut de oxigen, cum sînt cei de cesiu de forma: Cs_7O, Cs_4O, Cs_7O_2, Cs_3O. Dintre aceștia, cel mai studiat a fost Cs_3O, substanță cristalină constituită din grupe coordinative octaedrice de cesiu în jurul atomilor de oxigen. Recent s-a identificat, la elementele din grupa VI*B*, existența unor suboxizi de tipul Cr_3O, Mo_3O, și W_3O.

Oxizi dubli. Oxizii dubli sau micști sînt sisteme oxidice a căror rețele cristaline se compun din ioni de oxigen, O^{2-}, și doi cationi de aceeași specie sau de specii diferite, în stări de oxidare diferite, cu formulă generală $A_xB_yO_n$. În particular, unii oxizi dubli în care ambii cationi sînt de aceeași specie se găsesc răspîndiți în natură sub formă de minerale, cum sînt Fe_3O_4 — *magnetita* și Mn_3O_4 — *hausmanita*. Priviți sub alt aspect, oxizii dubli pot fi considerați ca niște săruri (plumbatul de plumb, feritul de fier etc.), fapt pentru care uneori li se atribuie și denumirea de *oxizi salini*. De aceea, ei se pot formula în mai multe feluri:


$$Pb_3O_4 \sim 2PbO \cdot PbO_2 \sim Pb_2[PbO_4]$$


$$Fe_3O_4 \sim FeO \cdot Fe_2O_3 \sim Fe[Fe_2O_4]$$


$$Co_3O_4 \sim CoO \cdot Co_2O_3 \sim Co[Co_2O_4]$$


$$Ni_3O_4 \sim NiO \cdot Ni_2O_3 \sim Ni[Ni_2O_4]$$


$$Mn_3O_4 \sim MnO \cdot Mn_2O_3 \sim Mn[Mn_2O_4]$$

Sinteza lor, în principal, se realizează prin sinterizarea amestecurilor de oxizi corespunzători, prin calcinarea unor complecși micști sau prin precipitarea simultană a cationilor constitutivi sub formă de hidroxizi, carbonați etc., urmată de calcinarea acestora.

Principalele structuri în care cristalizează oxizii dubli sînt:

Structura ilmenitică, de tipul $A^{2+}Ti^{4+}O_3$ (A = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd), are ca prototip titanatul de fier natural, $FeTiO_3$ — *ilmenita*, în care ionii de oxigen, O^{2-}, se găsesc dispuși într-o rețea hexagonal-compactă, iar ionii metalici ocupă golurile octaedrice (fig. 19.3);

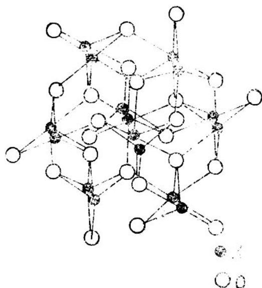


Fig. 19.3. Structura hexagonal-compactă a ilmenitei.

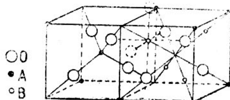


Fig. 19.4. Structura cubică (*cfc*) a spinelilor.

Structura spinelică, de tipul $A^{2+}B_2^{3+}O_4$ (A = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd ; B = Al, Ga, Cr, Mn, Fe, ...), derivă de la *spinelul* natural $MgAl_2O_4$ și se caracterizează prin faptul că ionii de oxigen, O^{2-}, alcătuiesc o rețea cubică cu fețe centrate, iar golurile tetraedrice sînt ocupate de ioni metalici cu raze mici (fig. 19.4). Din această grupă fac parte și oxizii $Mn_3O_4 \sim \sim Mn^{2+}Mn_2^{3+}O_4$; $Fe_3O_4 \sim Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ și alții. Se cunosc și alte tipuri de compuși cu structură spinelică cum sînt : $A^{2+}B_3^{2+}O_4$; $B^{3+}(A^{2+}B^{3+})O_4$; $A^{2+}(B^{4+}A^{2+})O_4$.

Structura perowskitică, de tipul $A^{2+}B^{4+}O_3$ (A = Ca, Sr, Ba, Pb, Zn ; B = Ti, Zr, Hf, U, Th, Sn), provine de la titanatul de calciu natural, $CaTiO_3$, în a cărui rețea cubică, ionii de oxigen, O^{2-}, sînt situați la mijlocul laturilor cubului, cationii de Ti^{4+} ocupă colțurile cubului, iar ionul de Ca^{2+} se află în centrul cubului. În acest aranjament, cationii de titan sînt coordinați octaedric de ionii de oxigen (fig. 19.5).

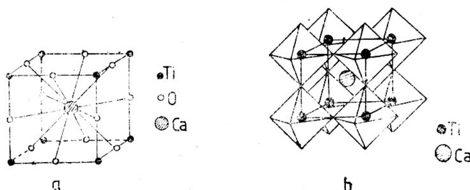


Fig. 19.5. Structura perowschitei:

a — aranjamentul ionilor în rețea; *b* — structura ideală cu înconjurarea octaedrică a ionilor de titan, de către ionii de oxigen.

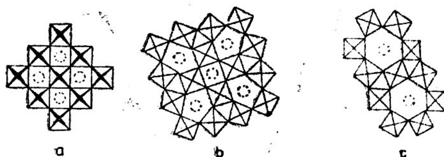


Fig. 19.6. Oxizi dubli din clasa bronzurilor cu tuneluri: *a* — pătratice; *b* — pentagonale; *c* — hexagonale.

În ultimul timp s-au sintetizat și alte tipuri structurale de oxizi dubli:

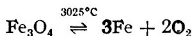
Oxizi dubli cu structură de tip NaCl: $Mg_6^{2+}Mn^{4+}O_8$; $Ca_6^{2+}Pb^{4+}O_8$ etc;
Oxizi dubli cu structură de tip fluorină: $La_2^{3+}Zr_2O_7$; $Ce_2^{3+}Zr_2O_7$;
Oxizi dubli cu structură de tip rutil: $ZrSiO_4$; $CaWO_4$;

Bronzuri, compuși oxidici de tipul A_xWO_3 și A_xMoO_3, unde A = Li, Na, K, Rb, Cs, iar $x = 0{,}27-0{,}97$. Rețelele lor sînt constituite din grupe de atomi cu structură de trioxid de reniu, ReO_3, distorsionată, avînd în centrul acestora atomi de wolfram respectiv de molibden. Îmbinarea lor se realizează prin vîrfuri, în așa fel, încît realizează tuneluri mărginite de atomi de oxigen, care includ cationii de metale alcaline (fig. 19.6). În ansamblu, rezultă structuri de tip perowskit, pătratic sau hexagonal, cu tuneluri de diferite secțiuni (pătratică, pentagonală, hexagonală).

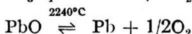
19.2. Stabilitatea și comportarea termică a oxizilor metalici

Stabilitatea termodinamică a oxizilor metalici este funcție de valoarea căldurii de formare, în sensul că oxizii sînt cu atît mai stabili și capabili să disocieze la temperaturi mai înalte, cu cît entalpia de formare ΔH este mai mare și invers. Printre oxizii cei mai stabili se află oxizii elementelor din grupa lantanului și lantanoidelor, elementelor alcalino-pămîntoase din grupa aluminiului, dioxizii elementelor din grupa titanului și alții (tabelul 19.4), iar oxizii cei mai puțin stabili corespund metalelor cu caracter nobil (metale platinice, mercur, argint, aur).

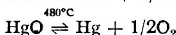
Majoritatea oxizilor metalici, fiind în general stabili și foarte stabili, disociază cu greu în elemente, această cale de obținere a metalelor fiind eficientă numai în cazul metalelor nobile. De exemplu:



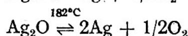
$$Fe_3O_4 \overset{3025°C}{\rightleftharpoons} 3Fe + 2O_2$$



$$PbO \overset{2240°C}{\rightleftharpoons} Pb + 1/2O_2$$

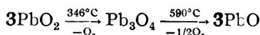


$$HgO \overset{480°C}{\rightleftharpoons} Hg + 1/2O_2$$

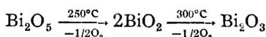


$$Ag_2O \overset{182°C}{\rightleftharpoons} 2Ag + 1/2O_2$$

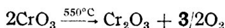
La metalele din grupele principale, stabilitatea oxizilor scade în grupă cu creşterea numărului atomic al metalului. Această comportare se observă foarte bine la elementele din grupele I*A* şi III*A*, unde există o creştere regulată a stabilităţii, Li_2O şi Al_2O_3 fiind cei mai stabili oxizi metalici din grupele respective. La metalele tranziţionale din grupele III*B*—V*B*, stabilitatea variază în sens invers, adică La_2O_3, HfO_2 şi Ta_2O_5 sînt mai stabili decît omologii lor din grupele din care fac parte. Prin disociere termică, oxizii superiori mai puţin stabili trec în oxizi inferiori sau în oxizi dubli mai stabili. De exemplu:



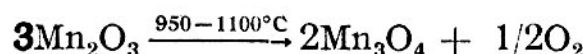
$$3PbO_2 \xrightarrow[-O_2]{346°C} Pb_3O_4 \xrightarrow[-1/2O_2]{590°C} 3PbO$$



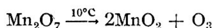
$$Bi_2O_5 \xrightarrow[-1/2O_2]{250°C} 2BiO_2 \xrightarrow[-1/2O_2]{300°C} Bi_2O_3$$



$$2CrO_3 \xrightarrow{550°C} Cr_2O_3 + 3/2O_2$$



$$3Mn_2O_3 \xrightarrow{950-1100°C} 2Mn_3O_4 + 1/2O_2$$



$$Mn_2O_7 \xrightarrow{10°C} 2MnO_2 + O_3$$

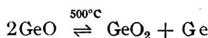
RuO_4, la temperaturi în jur de 108°C, se descompune cu explozie în RuO_2 şi O_2. La fel PdO_2 încălzit la 200°C se descompune în PdO şi O_2, iar Pd_2O_3 la cald explodează. Disocierea la temperaturi controlate a oxizilor superiori se foloseşte ca metodă de preparare a unor oxizi inferiori. În particular, dioxidul de germaniu la 1116°C se topeşte, iar prin răcire trece într-o formă sticloasă cu mare capacitate de reflexie.

Tabelul 19.4

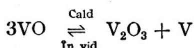
Stabilitatea termică a principalilor oxizi metalici.

Oxizi foarte stabili		Oxizi stabili		Oxizi puţin stabili		Oxizi foarte puţin stabili	
Oxidul	ΔH_{298}, kcal/mol O_2	Oxidul	ΔH_{298}, kcal/mol O_2	Oxidul	ΔH_{298}, kcal/mol O_2	Oxidul	ΔH_{298}, kcal/mol O_2
La_2O_3~Ln_2O_3	306,6	V_2O_3	200	SnO_2	138	CuO	66
Y_2O_3	303,4	Na_2O	198,8	SnO	133,6	PbO_2	65,2
CaO	301,8	UO_3	196,6	Fe_3O_4	133,4	VO_2	59,6
MgO	287,6	Ta_2O_5	195,8	WO_2	131,4	ReO_3	55,0
BeO	286,2	MnO	193,0	WO_3	130,6	RuO_2	52,6
Li_2O	285,6	Cr_2O_3	192,6	Fe_2O_3	130	OsO_4	46,6
SrO	281,4	Nb_2O_5	184	FeO	129,2	PdO	45,8
HfO_2	270	V_2O_5	174,8	CdO	124,8	Rh_2O	45,4
UO_2	299,6	K_2O	172,6	MnO_2	123,0	RhO	43,4
Al_2O_3	266,4	Mn_3O_4	172,4	MoO_3	120,2	HgO	43,0
BaO	266	Ge_2O_3	170	NiO	116,8	IrO_2	40,1
ZrO_2	261,5	ZnO	166,6	CoO	115,0	Ag_2O	14,4
CeO_2	248	Cs_2O	164,2	PbO	105,4	Au_2O_3	-0,6
TiO_2	247,8	In_2O_3	148,2	Pb_3O_4	86,2		
U_3O_8	211,2	MoO_2	142,8	Cu_2O	86		

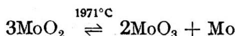
Unii oxizi prin încălzire disproporţionează:



$$2GeO \overset{500°C}{\rightleftharpoons} GeO_2 + Ge$$



$$3VO \underset{\hat{I}n\ vid}{\overset{Cald}{\rightleftharpoons}} V_2O_3 + V$$

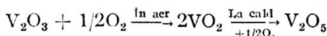


$$3MoO_2 \overset{1971°C}{\rightleftharpoons} 2MoO_3 + Mo$$

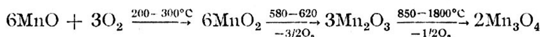


$$3ReO_3 \overset{300°C}{\rightleftharpoons} ReO_2 + Re_2O_7$$

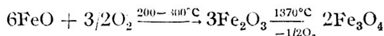
Prin încălzire îndelungată în aer, la temperaturi bine determinate, inferioare celor de disociere, oxizii inferiori se pot oxida la oxizi superiori, sau se pot transforma în oxizi dubli. De exemplu:



$$V_2O_3 + 1/2O_2 \xrightarrow{\hat{I}n\ aer} 2VO_2 \xrightarrow[+1/2O_2]{La\ cald} V_2O_5$$



$$6MnO + 3O_2 \xrightarrow{200-300°C} 6MnO_2 \xrightarrow[-3/2O_2]{580-620} 3Mn_2O_3 \xrightarrow[-1/2O_2]{850-1800°C} 2Mn_3O_4$$



$$6FeO + 3/2O_2 \xrightarrow{200-300°C} 3Fe_2O_3 \xrightarrow[-1/2O_2]{1370°C} 2Fe_3O_4$$

Majoritatea oxizilor metalici sînt substanţe greu fuzibile. Cele mai înalte puncte de topire le au oxizii metalelor alcalino-pămîntoase, trioxizii de dielemente (Y, La, Ln, Al etc.) şi dioxizii de Hf, Zr, V (tabelul 19.5). De regulă, punctele de topire ale oxizilor corespunzători metalelor din grupele principale scad în grupă odată cu creşterea numărului atomic al metalului. Această variaţie se observă la toate clasele de oxizi, cu excepţia GeO, SnO, PbO la care punctele de topire cresc cu numărul atomic. În cazul metalelor tranziţionale, variaţia punctelor de topire, de asemenea, este inversă la oxizii elementelor din grupele III*B*—VII*B*, ele crescînd în grupă cu numărul atomic al metalului, în general, la toate clasele de oxizi. Numai oxizii din grupa zincului se comportă asemănător cu cei din grupele principale. Oxizii cu structuri moleculare (CrO_3 şi de tip M_2O_7, MO_4) şi oxizii metalelor nobile au temperaturi de topire joase, Mn_2O_7 fiind singurul oxid metalic care în condiţii normale se află în stare lichidă (p.t. -20 °C).

Un număr restrîns de oxizi prin încălzire se comportă diferit. Astfel, oxizii metalelor alcaline se volatilizează şi anume cu atît mai uşor cu cît creşte masa moleculară; CdO, MoO_2, WO_3, Re_2O_7 şi TcO_2 distilă între 900—1000°C, iar tetraoxizii de ruteniu şi osmiu sînt volatili chiar la temperatura camerei, putîndu-se purifica prin distilare. Oxidul de calciu încălzit în flacără oxihidrică emite o lumină strălucitoare *„lumina lui Drumond"*, iar oxizi de stronţiu, bariu şi zinc, după un tratament termic adecvat, prezintă luminescenţă galbenă sub acţiunea radiaţiilor UV.

La temperaturi ce variază în funcţie de natura metalului, oxizii metalici se reduc cu H_2, C, CO, metale etc., separînd metalul respectiv (v. cap. 2.3), constituind principalele surse de obţinere a metalelor. Încălzind amestecuri de oxizi metalici de tip MO şi M_2O_3 rezultă compuşi din clasa *spinelilor* de tip $M^{II}M_2^{III}O_4$, cu numeroase aplicaţii practice.

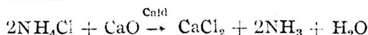
Tabelul 19.5

Temperaturile de topire și culorile principalilor oxizi metalici.

Oxidul	p.t., °C	Culoarea	Oxidul	p.t., °C	Culoarea	Oxidul	p.t., °C	Culoarea
Li_2O	1700*	a	Y_2O_3	2917	a	SnO_2	1127 d	a
Na_2O	1275*	a	Cr_2O_3	2437	v	GeO_2	1115	a
K_2O		a	La_2O_3	2315	a	TcO_2	900*	n-b
Rb_2O		g-p	Ti_2O_3	2130	v-n	MoO_2	1100*	b-n
Cs_2O	560*	r-p	Al_2O_3	2050	a	RuO_2	955 d	ab
Cu_2O	1230	r-b	Ln_2O_3	2000	a	OsO_2	650 d	r-b
Rh_2O	400d	b-n	V_2O_3	1970	n	MnO_2	535	b-n
Tl_2O	300*	n	Ga_2O_3	1900	a	PbO_2	290 d	b-n
Ag_2O	300	b-n	Nb_2O_3	1780	n	CrO_2	300	n
MgO	2800	a	Fe_2O_3	1565	r-b	Ta_2O_5	1877 d	a-g
CaO	2580	a	Rh_2O_3	1150	v	Nb_2O_5	1520	a
BeO	2530	a	Mn_2O_3	1080	n-b	V_2O_5	690	p
SrO	2430	a	Co_2O_3	895d	n-c	Sb_2O_5	350 d	g
PbO	2075d	r;g	In_2O_3	850	g	Bi_2O_5	150	r-î
NiO	1990	v	Bi_2O_3	820	g-b	WO_3	1473*	g-p
BaO	1923	a	Tl_2O_3	759	n	MoO_3	795*	a-g
CoO	1820d	v-b	Sb_2O_3	656	a	ReO_3	400 d	r
ZnO	1800*	a	Ir_2O_3	400d	b-n	CrO_3	196 d	r
TiO	1750	n-b	Pb_2O_3	370d	g-p	MnO_3	50 d	r
MnO	1650	v	Au_2O_3	155d	b-n	Re_2O_7*	220	g
FeO	1420 700*	n	HfO_2	2790	a	Tc_2O_7	119,5	g
CdO	1000	b	ZrO	2700	a	Mn_2O_7	−20	r-î
SnO	700d	n	VO_2	1967	ab	OsO_4	41	g
GeO	500d	n	WO_2	1500	b	RuO_4	25,5	g
HgO	500d	g;r	TiO_2	1640	a			

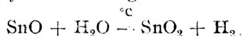
a-alb; p-portocalie; b-brun; v-verde; ab-albastru; g-galben; r-roșie; n-neagră; c-cenușie; î-închis; *-sublimează; d-se descompune

Oxizii puternic bazici (CaO, La_2O_3 etc.), la cald, deplasează amoniacul din sărurile de amoniu:

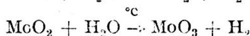


$$2NH_4Cl + CaO \xrightarrow{Cald} CaCl_2 + 2NH_3 + H_2O$$

La temperaturi înalte, unii oxizi (GeO_2, SnO, MoO_2 etc.) descompun vaporii de apă cu degajare de hidrogen:



$$SnO + H_2O \xrightarrow{°C} SnO_2 + H_2$$



$$MoO_2 + H_2O \xrightarrow{°C} MoO_3 + H_2$$

19.3. Alte proprietăți ale oxizilor

Spre deosebire de oxizii metalelor de tip *s* și *p*, în majoritate alb-incolori, cu excepția unor oxizi din grupele IV*A* și V*A*, oxizii metalelor tranziționale sînt foarte variat colorați (tabelul 19.5). În stările de oxi-

dare inferioare au culori închise (brun, negru) iar cele superioare au culori deschise (roșu, portocaliu, galben), fapt care fac din oxizii metalici valoroși pigmenți anorganici. Dintre ei, GeO, α-Al_2O_3 și Cr_2O_3 sînt foarte duri (9 în scara Mohs), SnO_2 (7), GeO_2 și ZnO (5), fiind foarte buni abrazivi.

Majoritatea oxizilor de metale tranziționale sînt paramagnetici, cu unele excepții (Re_2O_7, FeO, OsO_4, Cu_2O, Ag_2O, ZnO, CdO și HgO diamagnetici). O parte dintre oxizii metalelor de tip *d*, au proprietăți magnetice speciale: CrO_2 și Fe_3O_4 sînt feromagnetici, iar Cr_2O_3, CoO, FeO, MnO și NiO, în anumite domenii de temperatură sînt antiferomagnetici.

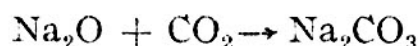
MoO_2, AgO, Cu_2O, ZnO și alții au proprietăți semiconductoare, ZnO proprietăți fotochimice, iar MoO_3 este birefringent. Sub acțiunea radiațiilor UV, oxizii de stronțiu, bariu și zinc prezintă luminescență gălbuie, iar sub acțiunea razelor catodice, fosforescență galben-portocalie (CaO) și albastră (SrO). Oxidul de bariu devine fosforescent sub acțiunea radiațiilor X. Oxidul de magneziu se evidențiază prin proprietăți rău conducătoare de căldură și electricitate, iar Cr_2O_3 este solubil în SO_2 lichid.

SrO, Tc_2O_7 și Re_2O_7 sînt higroscopici, iar CrO_3 și MnO_3 delicvescenți. Numeroși oxizi au excelente proprietăți catalitice. Printre aceștia se numără: V_2O_5, Nb_2O_5, Ta_2O_5, Cr_2O_3, MnO, MnO_2, NiO, CuO, ZnO și alții.

Dioxidul de plumb, PbO_2, avînd proprietatea de a se reduce ușor în mediu de acid sulfuric la sulfat de plumb și de a se reforma sub acțiunea curentului electric, se utilizează ca anod la fabricarea acumulatoarelor acide de plumb.

De asemenea, nestabilitatea oxidului de nichel (III) hidratat, $Ni_2O_3 \cdot H_2O$, care în mediu alcalin se reduce la dihidroxid, putînd fi reoxidat sub acțiunea curentului electric, stă la baza funcționării acumulatoarelor alcaline de tip nichel-fier, în care acest oxid îndeplinește funcția de anod (v. **3.5**. *Acumulatoare*).

Unii oxizi (γ-Al_2O_3, GeO_2, MnO_2 etc.), special preparați, prezintă proprietăți absorbante, iar oxizii bazici care reacționează cu apa absorb dioxidul de carbon chiar din aer, carbonatîndu-se. De exemplu:



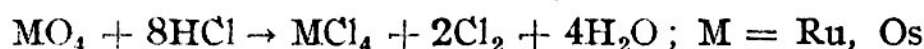
$$Na_2O + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3$$



$$CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$$

Trioxidul de diytriu, Y_2O_3, absoarbe amoniacul gazos.

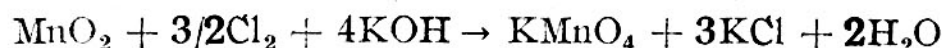
Oxizii metalelor plurivalente, în stările de oxidare inferioare, manifestă caracter reducător, pe cînd cei în stările de oxidare înalte prezintă caracter oxidant. De exemplu, tetraoxizii de ruteniu și de osmiu oxidează puternic substanțele organice (înnegrește pielea, explodează în contact cu alcoolul etilic) și oxidează acidul clorhidric, din reacție degajîndu-se clor:



$$MO_4 + 8HCl \rightarrow MCl_4 + 2Cl_2 + 4H_2O;\ M = Ru,\ Os$$

Unii oxizi, în stările de oxidare intermediare, pot funcționa atît ca agenți reducători cît și ca agenți oxidanți, în funcție de caracterul aci-

do-bazic al mediului. De exemplu, dioxidul de mangan, MnO_2, prezintă caracter reducător în mediu alcalin și oxidant în mediu acid:



$$MnO_2 + 3/2Cl_2 + 4KOH \rightarrow KMnO_4 + 3KCl + 2H_2O$$



$$MnO_2 + 4HCl \xrightarrow{90°C} MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

SnO_2, BeO și ZrO_2 sînt foarte rezistenți față de agenții chimici.

19.4. Solubilitatea și comportarea față de apă

Pornind de la faptul că unii oxizi metalici cu caractere extreme pot reacționa cu apa cu formare de protoni H^+ sau de ioni hidroxil OH^-, funcționînd ca baze sau acizi, în funcție de acest criteriu, oxizii au fost clasificați în: oxizi bazici, oxizi acizi și oxizi amfoteri.

Oxizi cu caracter bazic. În această grupă se încadrează oxizii cu structuri ionice ale metalelor în stări de oxidare joase, caracterizați prin faptul că în rețeaua cristalină ionii metalici realizează o slabă polarizare a ionilor de oxigen, conferindu-le o anumită nestabilitate. Din această cauză ionii O^{2-} în contact cu apa reacționează bazic:



$$O^{2-} + H_2O \rightarrow 2OH^-; \; K > 10^{22}$$

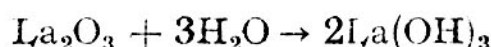
Cel mai puternic caracter bazic îl au oxizii metalelor din grupele I*A* și II*A*, cu excepția celor de beriliu și magneziu, urmați de In_2O_3, Tl_2O_3 și de oxizii metalelor din grupa scandiului, a lantanoidelor și de oxizii metalelor tranziționale *d* în starea de oxidare (I și II), cu excepția oxidului de zinc și cîțiva oxizi în starea de oxidare (III) (v. tabelul 19.2). Dintre aceștia numai oxizii metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase propriu-zise (Ca, Sr, Ba), oxidul de taliu (I) și La_2O_3 reacționează direct cu apa la rece, cu degajare de căldură, formînd hidroxizi de tip MOH, $M(OH)_2$ respectiv $M(OH)_3$. De exemplu:



$$Na_2O + H_2O \rightarrow 2NaOH$$



$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$



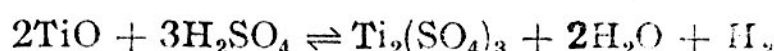
$$La_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2La(OH)_3$$

Toți ceilalți oxizi bazici ai metalelor de tip *p* și tranziționale nu reacționează cu apa la temperatura ordinară, dar sînt solubili în acizi minerali formînd săruri. În grupele principale, caracterul bazic al oxizilor crește cu numărul atomic al metalului, Cs_2O fiind practic cel mai bazic dintre oxizii alcalini, iar BaO dintre cei alcalino-pămîntoși. În perioade, caracterul bazic slăbește progresiv odată cu creșterea lui *Z*, astfel că Cs_2O are un caracter mai bazic decît BaO, Tl_2O_3 etc. La metalele tranziționale, caracterul aproape exclusiv bazic în stările de oxidare cele mai joase ale metalelor dintr-o serie (TiO, VO, CrO, MnO, FeO, CoO, NiO, Cu_2O) se accen-

tuează spre funcţia acidă, pe măsură ce crește starea de oxidare a unui metal dat. De exemplu:

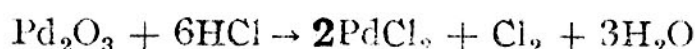
VO Bazic	V_2O_3 Slab bazic	VO_2 Amfoter	V_2O_5 Amfoter (caracter acid)	
CrO Bazis	Cr_2O_3 Amfoter	CrO_2 Amfoter	CrO_3 Acid	
MnO Bazic	Mn_2O_3 Slab bazic	MnO_2 Amfoter	MnO_3 Acid	Mn_2O_7 Acid

Oxizii bazici greu solubili în apă, în majoritate, se dizolvă în acizi minerali cu formare de săruri corespunzătoare. În particular, dizolvarea TiO este însoţită și de o reacţie de oxido-reducere cu degajare de hidrogen:



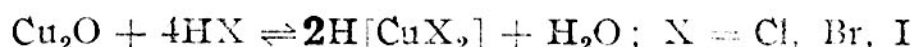
$$2TiO + 3H_2SO_4 \rightleftharpoons Ti_2(SO_4)_3 + 2H_2O + H_2$$

Trioxizii de dielement cu caracter bazic, cu excepţia celor din grupa scandiului ușor solubili în acizi diluaţi, sînt mult mai stabili faţă de acizi. Astfel Ti_2O_3 se dizolvă numai în H_2SO_4, Nb_2O_3 numai în **HF** și apă regală, Rh_2O_3 fiind greu solubil chiar și în apa regală. La fel Pd_2O_3, greu solubil în HNO_3 și H_2SO_4, se dizolvă în HCl cu degajare de Cl_2:

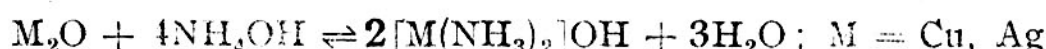


$$Pd_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2PdCl_2 + Cl_2 + 3H_2O$$

Suboxizii de cupru și argint, greu solubili în apă, se dizolvă în hidracizi, amoniac sau alte substanţe, în urma formării de combinaţii complexe:



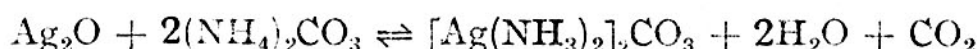
$$Cu_2O + 4HX \rightleftharpoons 2H[CuX_2] + H_2O;\ X = Cl, Br, I$$



$$M_2O + 4NH_4OH \rightleftharpoons 2[M(NH_3)_2]OH + 3H_2O;\ M = Cu, Ag$$

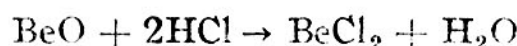


$$Ag_2O + 4KCN + H_2O \rightleftharpoons 2K[Ag(CN)_2] + 2KOH$$



$$Ag_2O + 2(NH_4)_2CO_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]_2CO_3 + 2H_2O + CO_2$$

Oxizi cu caracter amfoter. Oxizii unor metale, mai ales în stări de oxidare intermediare cu proprietăţi la limita dintre metale și nemetale, caracterizaţi de obicei prin structuri stratificate sau catenare, precum și de faptul că polarizarea ionului de oxigen O^{2-} de către ionul metalic este intermediară între aceste limite, se comportă amfoter, fiind solubili atît în acizi tari cît și în baze tari. De exemplu:



$$BeO + 2HCl \rightarrow BeCl_2 + H_2O$$

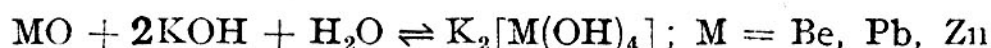


$$BeO + 2KOH + H_2O \rightleftharpoons K_2[Be(OH)_4]$$

În general, caracterul amfoter variază în limite relativ mari, depinzînd în mod esenţial de natura ionului metalic. Dintre oxizii metalelor de tip *s*, BeO și MgO, precum și majoritatea oxizilor metalelor de tip *p* au caracter vădit amfoter (v. tabelul 19.1). Printre aceștia se numără Al_2O_3, Ga_2O_3, GeO_2 și oxizii staniului (SnO, SnO_2), plumbului (PbO, PbO_2) și stibiului (Sb_2O_3, Sb_2O_5). Se observă că, la unele elemente de tip *p*, chiar oxizii în stările de oxidare maxime (GeO_2, SnO_2, PbO_2, Sb_2O_5)

au caracter amfoter. Greu solubili în apă, oxizii amfoteri se dizolvă ușor în acizi și hidroxizi alcalini. La solubilizarea în hidroxizi alcalini se constată unele particularități:

— Monoxizii de beriliu și de plumb se dizolvă în hidroxizi alcalini cu formare de tetrahidroxocombinații, SnO trece în hexahidroxocombinația corespunzătoare, în urma unei reacții de disproporționare:

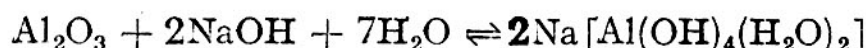


$$MO + 2KOH + H_2O \rightleftharpoons K_2[M(OH)_4]\ ;\ M = Be,\ Pb,\ Zn$$

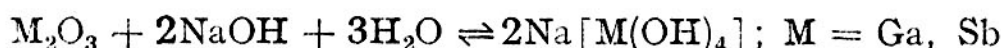


$$2SnO + 2KOH + 2H_2O \rightleftharpoons K_2[Sn(OH)_6] + Sn$$

— Spre deosebire de oxidul de aluminiu, Al_2O_3, care se solubilizează în hidroxizi alcalini cu formarea de complecși de tipul $M^I[Al(OH)_4(H_2O)_2]$, reacția pe baza căreia se prepară industrial alumina *(procedeul Bayer)*, ceilalți trioxizi dimetalici (Ga_2O_3, Sb_2O_3) se solubilizează cu formare de tetrahidroxocomplecși de tipul $Na[M(OH)_4]$:

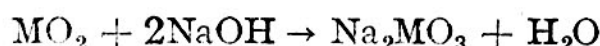


$$Al_2O_3 + 2NaOH + 7H_2O \rightleftharpoons 2Na[Al(OH)_4(H_2O)_2]$$

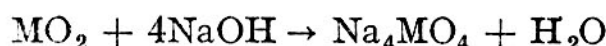


$$M_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O \rightleftharpoons 2Na[M(OH)_4]\ ;\ M = Ga,\ Sb$$

— Dioxizii de germaniu, staniu și plumb, topiți cu hidroxizi alcalini, se transformă în meta- sau ortosăruri ce corespund unor oxoacizi ipotetici de tipul H_2MO_3 respectiv H_4MO_4, unde M = Ge, Sn, Pb:

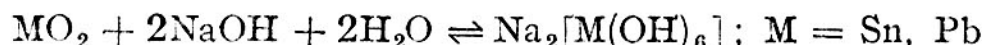


$$MO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2MO_3 + H_2O$$



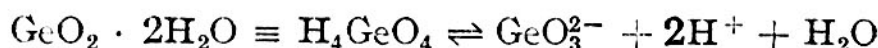
$$MO_2 + 4NaOH \rightarrow Na_4MO_4 + H_2O$$

Metastanații ($M^I_2SnO_3$) și metaplumbații ($M^I_2PbO_3$), sub acțiunea apei, se transformă în hexahidroxostanați ($M^I_2[Sn(OH)_6]$) respectiv hexahidroxoplumbați ($M^I_2[Pb(OH)_6]$) conform reacției globale:

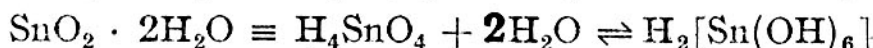


$$MO_2 + 2NaOH + 2H_2O \rightleftharpoons Na_2[M(OH)_6]\ ;\ M = Sn,\ Pb$$

Multă vreme s-a crezut eronat că dioxizii de germaniu și de staniu hidratați, atunci cînd sînt preparați pe cale umedă, pot fi considerați ca oxoacizi:



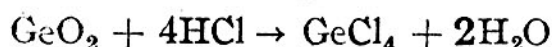
$$GeO_2 \cdot 2H_2O \equiv H_4GeO_4 \rightleftharpoons GeO_3^{2-} + 2H^+ + H_2O$$



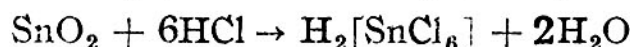
$$SnO_2 \cdot 2H_2O \equiv H_4SnO_4 + 2H_2O \rightleftharpoons H_2[Sn(OH)_6]$$

Vechea concepție era susținută și de faptul că aceste precipitate proaspăt preparate, în soluție apoasă, au reacție slab acidă. Literatura modernă, bazată pe fapte experimentale, contestă existența unor astfel de oxoacizi și demonstrează că în realitate, substanțele în cauză sînt aquaoxizi $MO_2 \cdot xH_2O$, capabile să reacționeze cu hidroxizii alcalini, spre a genera săruri ale unor oxoacizi ipotetici.

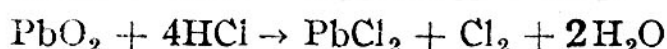
Reacțiile de dizolvare în acid clorhidric diferă de la un element la altul, în funcție de perioada din care face parte și de unele proprietăți caracteristice (oxidante în cazul PbO_2):



$$GeO_2 + 4HCl \rightarrow GeCl_4 + 2H_2O$$

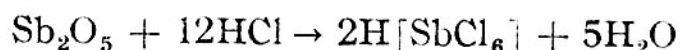


$$SnO_2 + 6HCl \rightarrow H_2[SnCl_6] + 2H_2O$$

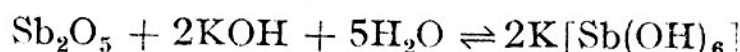


$$PbO_2 + 4HCl \rightarrow PbCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

— Pentaoxidul de diantimoniu, Sb_2O_5, preparat pe cale umedă, greu solubil în apă, se dizolvă în acizi minerali și hidroxizi alcalini cu formare de combinații complexe hexacoordinate, asemănător cu staniul:

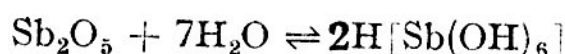


$$Sb_2O_5 + 12HCl \rightarrow 2H[SbCl_6] + 5H_2O$$



$$Sb_2O_5 + 2KOH + 5H_2O \rightleftharpoons 2K[Sb(OH)_6]$$

Deși amfoter, precipitatele sale proaspăt preparate pe cale umedă conferă soluțiilor apoase o reacție slab acidă, fapt care a condus în trecut la concluzia că în acest produs ar predomina funcția acidă, fiind considerat ca anhidridă a acidului $H[Sb(OH)_6]$:



$$Sb_2O_5 + 7H_2O \rightleftharpoons 2H[Sb(OH)_6]$$

În realitate și în acest caz, este vorba de existența unui aquaoxid de tipul $Sb_2O_5 \cdot xH_2O$.

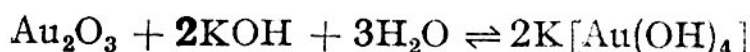
La metalele tranziționale *d*, se constată că o parte din oxizii lor în starea de oxidare (III) precum și toți oxizii de tip MO_2 și M_2O_5 prezintă caracter amfoter. Singurul monoxid al acestor elemente, care dovedește caracter amfoter, este oxidul de zinc, ZnO, comportarea sa față de acizi și hidroxizi minerali fiind analoagă cu a oxidului de beriliu.

— Dintre trioxizii dimetalici care prezintă caracter amfoter, cel de tantal, Ta_2O_3, nu poate fi izolat, deoarece este foarte oxidabil și descompune apa cu degajare de hidrogen, derivatul de mangan, Mn_2O_3, disproporționează în mediu de acid sulfuric, iar cel de reniu, Re_2O_3, de asemenea disproporționează în mediu alcalin, iar cu apa se oxidează ușor la dioxid de reniu. Restul oxizilor de tip M_2O_3, respectiv de crom, fier și cobalt se dizolvă în acid clorhidric cu formare de tricloruri, cu excepția celui de cobalt care oxidează acidul clorhidric:



$$Co_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2CoCl_2 + Cl_2 + 3H_2O$$

În exces de soluții concentrate de hidroxid de sodiu, Fe_2O_3 și Co_2O_3 se transformă în hexahidroxocomplecși: $Na_3[Fe(OH)_6]$ respectiv $Na_3[Co(OH)_6]$. În aceste condiții trioxidul de diaur, Au_2O_3, se transformă în tetrahidroxocomplexul corespunzător:



$$Au_2O_3 + 2KOH + 3H_2O \rightleftharpoons 2K[Au(OH)_4]$$

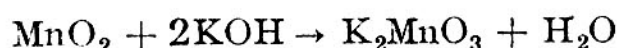
Majoritatea metalelor tranziționale *d*, din grupele IV*B*—VII*B*, formează dioxizi amfoteri ale căror proprietăți sînt influențate de natura metalului care îi generează. Dioxizii din grupa titanului reamintesc pe cei din grupa germaniului. Produsele preparate pe cale umedă, în special la titan și zirconiu, au fost considerate eronat ca oxoacizi de tip orto- H_4MO_4 sau meta- H_2MO_3; M = Ti, Zr. În prezent se cunoaște că așa zișii acizi orto- sau metatitanic, respectiv zirconic, nu există, iar precipitatele obținute sînt aquaoxizi $TiO_2 \cdot xH_2O$; $ZrO_2 \cdot xH_2O$. Aceștia prin topire cu hidroxizi alcalini se transformă în săruri corespunzătoare presupușilor acizi: metatitanați ($M^I_2TiO_3$), ortotitanați ($M^I_4TiO_4$) și metazirconați ($M^I_2ZrO_3$).

Dioxizii elementelor din grupele V*B*—VII*B*, pentru care starea de oxidare (IV) este o stare intermediară, manifestă și unele proprietăți particulare. Astfel, pe cînd dioxizii de crom, CrO_2, și de wolfram, WO_2

topiți cu hidroxizi alcalini se transformă în cromați ($M^I_2CrO_4$) respectiv în wolframați ($M^I_2WO_4$) cu oxidarea metalului la (VI), cel de mangan generează manganiți de tipul $M^I_2Mn_nO_{2n+1}$ (n = 1, 2, 3, 5, 7), fără schimbarea stării de oxidare a manganului:



$$MO_2 + 2KOH \rightarrow K_2MO_4 + H_2 ;\ M = Cr,\ W$$



$$MnO_2 + 2KOH \rightarrow K_2MnO_3 + H_2O$$

Din cauza caracterului oxidant, dioxidul de mangan se dizolvă în acid clorhidric cu degajare de clor:



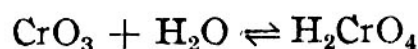
$$MnO_2 + 4HCl \xrightarrow{90°C} MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$$

— Pentaoxizii dimetalici ai elementelor din grupa vanadiului, în general amfoteri, manifestă totuși un slab caracter acid, care scade în grupă. În soluții apoase, V_2O_5 se comportă asemănător cu Sb_2O_5, prezentînd o reacție slab acidă, fapt pentru care a fost considerat ca anhidridă vanadică. În realitate, acest oxid, ca de altfel și omologii săi sînt aquaoxizi de tip $M_2O_5 \cdot xH_2O$ (M = V, Nb, Ta) și nu oxoacizi (vanadic, niobic, tantalic) cum erau considerați în literatura veche. Topiți cu hidroxizi alcalini, ei se transformă în vanadați, niobați respectiv tantalați în forme orto-, meta- sau piro-

	Vanadați	*Niobați*	*Tantalați*
Orto-	$M^I_3VO_4$	$M^I_3NbO_4 \cdot xH_2O$	$M^I_3TaO_4$
Meta-	$M^I_3V_3O_9$	$(M^INbO_3)_n \cdot H_2O$	—
Piro-	$M^I_4V_2O_7$	$M^I_4Nb_2O_7$	$M^{II}_2Ta_2O_7$

Oxizi cu caracter acid. Oxizii metalelor în stări de oxidare superioare, cu structuri moleculare în care ionii de oxigen, O^{2-}, sînt puternic polarizați de către ionii metalici, manifestă caracter acid. Dintre oxizii metalelor de tip p, numai Bi_2O_5 și în parte Sb_2O_5 se comportă ca oxizi acizi.

La metalele tranziționale d, astfel de oxizi formează numai metalele din grupele VIB și VIIB precum și ruteniu și osmiu în stările de oxidare maxime. Dintre aceștia, reacționează cu apa numai trioxidul de crom și heptaoxizii de mangan, tehnețiu și reniu, formînd oxoacizi neizolabili din soluție, cu excepția acidului pertehnetic, $HTcO_4$, cristale colorate în roșu-închis:

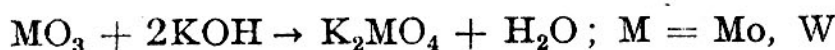


$$CrO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_2CrO_4$$



$$M_2O_7 + H_2O \rightleftharpoons 2HMO_4 ;\ M = Mn,\ Tc,\ Re$$

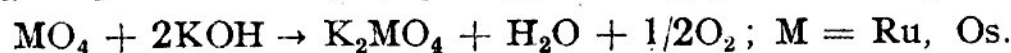
Caracterul acid al oxizilor greu solubili în apă (MoO_3, WO_3) este atestat de reacția acestora cu hidroxizii alcalini:



$$MO_3 + 2KOH \rightarrow K_2MO_4 + H_2O ;\ M = Mo,\ W$$

cînd rezultă molibdați ($M^I_2MoO_4$) respectiv wolframați ($M^I_2WO_4$).

Tetraoxizii de ruteniu și osmiu (RuO_4, OsO_4), solubili în apă fără reacție acidă, prin tratare cu hidroxizi alcalini se transformă în ruteniați ($M^I_2RuO_4$) respectiv osmiați ($M^I_2OsO_4$), cu degajare de oxigen:



$$MO_4 + 2KOH \rightarrow K_2MO_4 + H_2O + 1/2O_2 ;\ M = Ru,\ Os.$$

Aquaoxizi. Unele metale din blocurile *p* și *d*, în stările de oxidare (III—VI), pot forma oxizi hidratați cu cantități variabile de apă, numiți *aquaoxizi*. De obicei, astfel de hidrați ai oxizilor se obțin cu ușurință prin hidroliza apoasă a sărurilor de metale care manifestă proprietăți de acest gen, sau prin precipitarea cu hidroxizi sau carbonați alcalini. Multă vreme s-a crezut că precipitatele gelatinoase care se obțin ar fi hidroxizi ai metalelor respective, uneori chiar oxoacizi ($Ge(OH)_4$ — acid ortogermanic, $Ti(OH)_4$ — acid ortotitanic etc.).

În realitate, aceste produse gelatinoase, așa cum o dovedesc spectrele RMN care arată că toți atomii de hidrogen sînt legați numai de moleculele de apă, sînt oxizi hidratați, ce pot fi clasificați în:

— aquaoxizi de tipul $M_2O_3 \cdot xH_2O$; M = Tl, Sb, Ta, Cr, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt;
— aquaoxizi de tipul $MO_2 \cdot xH_2O$; M = Ge, Sn, Ti, Zr, Hf, V, Cr, Tc, Re, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt;
— aquaoxizi de tipul $M_2O_5 \cdot xH_2O$; M = Bi, V, Nb, Ta;
— aquaoxizi de tipul $MO_3 \cdot xH_2O$; M = Cr, Mo, W.

După caracterul acido-bazic ei pot fi: aquaoxizi bazici, amfoteri sau acizi (v. hidroxizii metalelor).

19.5. Răspîndirea oxizilor în natură

Un număr restrîns de oxizi se găsesc răspîndiți în natură, în cazul aluminiului, staniului, titanului, manganului, fierului și uraniului constituind principalele surse de materii prime din care se extrag metalele respective.

Cel mai important dintre oxizii naturali este oxidul de aluminiu. Varietatea α-Al_2O_3, denumită *corindon*, prezintă mai multe modificații polimorfe, cristaline, diferit colorate, utilizate ca pietre prețioase: *rubin* (roșu), *safir* (albastru), *topaz oriental* (galben), *ametist* (violet), *smaragd* (verde), *leucosafir* (incolor.). Varietatea neagră se utilizează ca șmirghel și la confecționarea pietrelor de polizor. Oxizii de aluminiu hidratați, $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, dintre care cei mai răspîndiți sînt *bauxita* și *diasporul*,, $Al_2O_3 \cdot H_2O \sim AlO(OH)$, *hidrargilita*, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, se constituie ca principalele materii prime din care se prepară alumina necesară obținerii aluminiului pe cale electrolitică. *Casiterita* — SnO_2 este cel mai important mineral natural din care se extrage staniul metalic. În cantități mici se găsesc în natură și alți oxizi ai elementelor de tip *p* și anume: *masicotul* — PbO, *miniul* — Pb_3O_4, *senarmontitul* și *valentinitul* — Sb_2O_3 și *ocrul de bismut* — Bi_2O_3.

Dintre oxizii metalelor tranziționale, cei mai răspîndiți sînt: *magnetita* — Fe_3O_4, mineral de bază în extracția fierului, *hematita* — Fe_2O_3, pigment pentru vopsele și oxizii uraniului, *uraninitul* — UO_2 și *pechblenda* — U_3O_8, principalele minerale din care se extrage uraniul. Deosebit interes prezintă și zăcămintele naturale de TiO_2, care apar în 3 modificații cristaline: *rutil*, *anatas* sau *brookit*, *badeleită* — ZrO_2 și oxizii de mangan: *manganozit* — MnO, *braunit* — Mn_2O_3, *piroluzita* — MnO_2 și *hausmanitul* — Mn_3O_4.

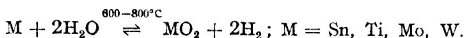
19.6. Metode de obţinere

Principalele metode folosite pentru sinteza oxizilor metalici în diferite stări de oxidare, în funcţie de natura metalului, pot fi clasificate în: metode de oxidarea metalelor, metode de deshidratare, descompunere termică sau prăjire a unor compuşi, metode de hidroliză, de reducere a oxizilor superiori în oxizi inferiori sau invers, de oxidare a oxizilor inferiori la oxizi superiori.

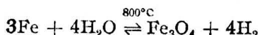
Metode de oxidare a metalelor. Un mare număr de oxizi se obţin prin oxidarea metalelor cu diferiţi agenţi cum sînt: oxigenul din aer, vaporii de apă, acidul azotic şi oxidarea anodică.

Oxidarea la cald cu oxigenul din aer este cea mai simplă metodă şi ea constă din încălzirea pulberilor metalice sau a metalelor topite în aer, la temperaturi determinate. În cazul metalelor care manifestă mai multe stări de oxidare, produsul final va corespunde stării celei mai stabile (SnO_2, PbO, TiO_2, WO_3, Fe_2O_3, CuO etc). Pe această cale se prepară industrial: PbO, SnO_2, Sb_2O_3, Bi_2O_3, CuO, ZnO, CdO şi HgO.

Oxidarea metalelor cu vapori de apă la temperaturi ridicate, cînd rezultă ca produs secundar hidrogenul:

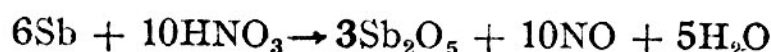


$$M + 2H_2O \overset{600-800°C}{\rightleftharpoons} MO_2 + 2H_2\,;\ M = Sn,\ Ti,\ Mo,\ W.$$



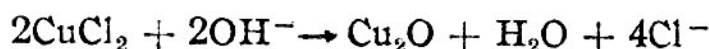
$$3Fe + 4H_2O \overset{800°C}{\rightleftharpoons} Fe_3O_4 + 4H_2$$

Oxidarea metalelor cu acid azotic se aplică metalelor care nu pot forma oxidul cel mai superior prin sinteză directă:



$$6Sb + 10HNO_3 \rightarrow 3Sb_2O_5 + 10NO + 5H_2O$$

Oxidarea anodică a metalelor constă din electroliza unei soluţii ce conţine ioni de aceeaşi specie cu anodul confecţionat din metalul al cărui oxid urmează a fi preparat. De exemplu, la electroliza unei soluţii de $CuCl_2$ cu anod de cupru, rezultă Cu_2O:

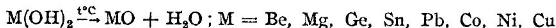


$$2CuCl_2 + 2OH^- \rightarrow Cu_2O + H_2O + 4Cl^-$$

Electrolizînd o soluţie de acid sulfuric cu anod de argint, se obţine oxidul de argint (II), AgO.

Deshidratarea, descompunerea termică sau prăjirea unor sulfuri metalice. Numeroşi oxizi se pot prepara prin încălzirea puternică a unor combinaţii metalice.

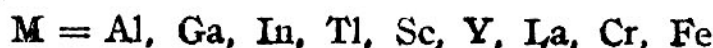
Deshidratarea hidroxizilor şi oxihidroxizilor metalici la temperaturi determinate conduce la obţinerea unor oxizi metalici puri:



$$M(OH)_2 \xrightarrow{t°C} MO + H_2O\,;\ M = Be,\ Mg,\ Ge,\ Sn,\ Pb,\ Co,\ Ni,\ Cu$$

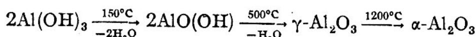


$$2M(OH)_3 \xrightarrow{t°C} M_2O_3 + 3H_2O\,;$$



$$M = Al,\ Ga,\ In,\ Tl,\ Sc,\ Y,\ La,\ Cr,\ Fe$$

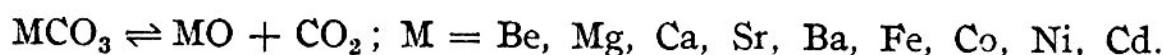
Pe această cale se obține industrial alumina (α-Al_2O_3), etapă importantă a *procedeului Bayer:*



$$2Al(OH)_3 \xrightarrow[-2H_2O]{150°C} 2AlO(OH) \xrightarrow[-H_2O]{500°C} \gamma\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{1200°C} \alpha\text{-}Al_2O_3$$

La noi în țară, astfel de reacții sînt utilizate în uzinele de la Oradea și Tulcea.

Descompunerea carbonaților la temperaturi cuprinse între 700—900°C:



$$MCO_3 \rightleftharpoons MO + CO_2;\ M = Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Fe, Co, Ni, Cd.$$



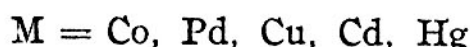
$$M_2(CO_3)_3 \rightleftharpoons M_2O_3 + 3CO_2;\ M = Sc, Y, La, Ln.$$

Procedeul se aplică la scară industrială, mai ales, în cazul preparării oxizilor de calciu și magneziu.

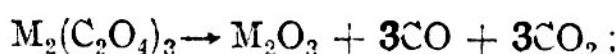
Descompunerea azotaților și oxalaților se practică în vederea obținerii unor oxizi foarte puri:



$$M(NO_3)_2 \rightarrow MO + 2NO_2 + 1/2O_2;$$



$$M = Co, Pd, Cu, Cd, Hg$$

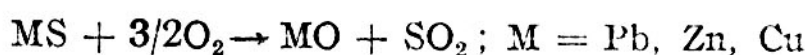


$$M_2(C_2O_4)_3 \rightarrow M_2O_3 + 3CO + 3CO_2;$$

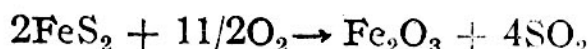


$$M = Sc, Y, La, Ln$$

Prăjirea sulfurilor naturale are importanță industrială, deoarece furnizează simultan oxizi metalici și dioxid de sulf, materie primă pentru fabricarea acidului sulfuric:



$$MS + 3/2O_2 \rightarrow MO + SO_2;\ M = Pb, Zn, Cu$$



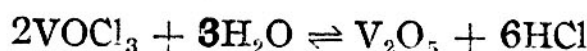
$$2FeS_2 + 11/2O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 4SO_2$$

Hidroliza unor compuși metalici. Pentru obținerea unor metale se folosește hidroliza apoasă sau bazică.

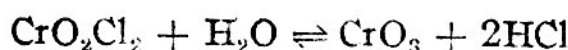
Hidroliza apoasă prin fierbere a unor soluții de halogenuri sau oxihalogenuri se utilizează la scară industrială pentru sinteza TiO_2, V_2O_5, CrO_3 etc.:



$$MX_4 + 2H_2O \rightleftharpoons MO_2 + 4HX;\ M = Ge, Sn, Ti, Zr, Mn$$

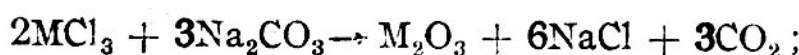


$$2VOCl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons V_2O_5 + 6HCl$$



$$CrO_2Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons CrO_3 + 2HCl$$

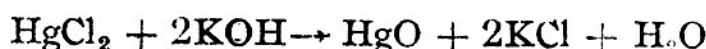
Hidroliza bazică la cald se folosește la prepararea unor oxizi ai metalelor cu potențiale de oxidare negative:



$$2MCl_3 + 3Na_2CO_3 \rightarrow M_2O_3 + 6NaCl + 3CO_2;$$



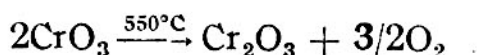
$$M = Sb, Bi, Pt, Au$$



$$HgCl_2 + 2KOH \rightarrow HgO + 2KCl + H_2O$$

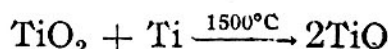
Obținerea unor oxizi inferiori din oxizi superiori. Oxizii superiori ai metalelor plurivalente pot fi reduși la oxizi inferiori pe mai multe căi:

Disocierea termică a oxizilor superiori se utilizează la sinteza Cr_2O_3, Cu_2O, CoO şi PdO. De exemplu:

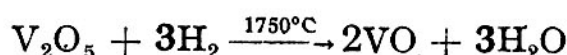


$$2CrO_3 \xrightarrow{550°C} Cr_2O_3 + 3/2O_2$$

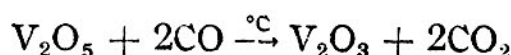
Reducerea termică a oxizilor superiori cu metal, hidrogen sau monoxid de carbon, metodă utilizată la obţinerea TiO, VO, NbO etc:



$$TiO_2 + Ti \xrightarrow{1500°C} 2TiO$$



$$V_2O_5 + 3H_2 \xrightarrow{1750°C} 2VO + 3H_2O$$



$$V_2O_5 + 2CO \xrightarrow{°C} V_2O_3 + 2CO_2$$

Un caz particular îl constituie obţinerea oxizilor alcalini (excepţie Li_2O) prin reducerea peroxizilor, hidroxizilor, azotiţilor sau azotaţilor cu metalul corespunzător. De exemplu:



$$Na_2O_2 + 2Na \rightarrow 2Na_2O$$

Reducerea termică a unor oxosăruri de metale în stări de oxidare superioară, cu carbon sau sulf. De exemplu:

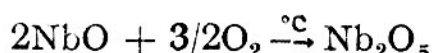


$$K_2Cr_2O_7 + 2C \rightarrow Cr_2O_3 + K_2CO_3 + CO$$

Reducerea electrolitică a unor oxosăruri cu electrozi de platină. De exemplu, reducerea $HReO_4$ în mediu de H_2SO_4 concentrat, cînd rezultă pentaoxid de direniu, Re_2O_5.

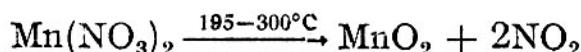
Obţinerea unor oxizi superiori din oxizi inferiori. Se poate face în cazul metalelor plurivalente.

Oxidarea la cald cu aer a unor oxizi inferiori, metodă utilizată la prepararea SnO_2, Nb_2O_5, Ta_2O_5, WO_3, Re_2O_5 etc.; de exemplu:



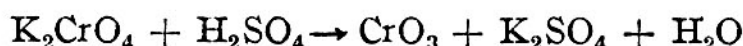
$$2NbO + 3/2O_2 \xrightarrow{°C} Nb_2O_5$$

Calcinarea în aer a unor compuşi în stări de oxidare inferioare se practică, mai ales, în cazul preparării dioxidului de mangan:



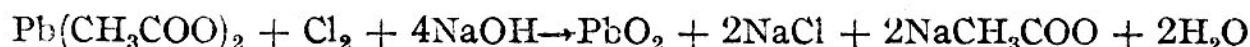
$$Mn(NO_3)_2 \xrightarrow{195-300°C} MnO_2 + 2NO_2$$

Tratarea sărurilor unor oxoacizi cu acizi minerali tari, cu aplicaţii în cazul preparării GeO_2, Sb_2O_3, CrO_3 şi Mn_2O_7. De exemplu:

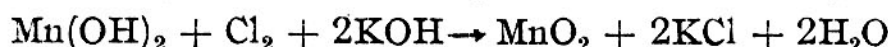


$$K_2CrO_4 + H_2SO_4 \rightarrow CrO_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

Oxidarea unor compuşi cu agenţi oxidanţi puternici în mediu alcalin se foloseşte cu succes la sinteza PbO_2, Bi_2O_5, MnO_2, $Ni_2O_3 \cdot H_2O$ şi RuO_4. De exemplu:



$$Pb(CH_3COO)_2 + Cl_2 + 4NaOH \rightarrow PbO_2 + 2NaCl + 2NaCH_3COO + 2H_2O$$



$$Mn(OH)_2 + Cl_2 + 2KOH \rightarrow MnO_2 + 2KCl + 2H_2O$$

Oxidarea anodică este o cale modernă de obţinere a unor oxizi metalici valoroşi, cum sînt PbO_2, MnO_2, $Ni_2O_3 \cdot H_2O$. Procedeul constă din electroliza unor soluţii alcaline cu conţinut de ioni ai metalului respectiv, cu anod de platină.

19.7. Întrebuințări

Oxizii metalici au largi și importante aplicații în aproape toate domeniile industriale. În metalurgie, ei constituie principala materie primă din care se extrag majoritatea metalelor (Fe, Zn, Cu, Pb, Al etc.).

În cadrul proceselor pirometalurgice, oxidul de calciu are rolul de fondant la elaborarea zgurilor și de agent de desulfurare a aliajelor. Oxizii de titan, vanadiu, wolfram, molibden, mangan și alții se folosesc la prepararea feroaliajelor.

Oxizii cu temperaturi înalte de topire, cum sînt cei de beriliu, magneziu, titan și zirconiu, se folosesc în industria materialelor refractare, la confecționarea obiectelor rezistente la foc și variații de temperatură, cum sînt cărămizile refractare și antiacide, căptușelile pentru cuptoarele electrice, creuzete, nacele, tuburi, izolatori pentru bujii și filamente etc.

Unii oxizi se folosesc pentru fabricarea sticlelor speciale (optice), cum sînt cei de plumb și germaniu, alții în calitate de pigmenți pentru colorarea sticlelor. În prezența SnO_2 acestea devin lăptoase, MnO_2 le colorează în nuanțe de la verde la roz, oxidul de cupru în albastru, verde sau roșu-purpuriu, iar Cr_2O_3 și Fe_2O_3 participă la fabricarea rubinelor artificiale. De asemenea, unii oxizi metalici se folosesc fie pentru obținerea unor mase ceramice (porțelanuri) cu proprietăți speciale, fie pentru colorarea glazurilor și emailurilor. Un număr mare de oxizi metalici printre care se află V_2O_5, Cr_2O_3, MnO_2, ZnO și alții sînt excelenți catalizatori ai unor procese chimice. De exemplu, V_2O_5 se remarcă în cataliza SO_2 la SO_3 (procedeul de contact).

Cantități mari de oxid de calciu se utilizează în industria chimică la caustificarea sodei, la fabricarea carbidului, a zahărului, la deplasarea amoniacului din sărurile de amoniu, la fabricarea îngrășămintelor chimice, la sinteza cauciucului, în tăbăcărie, la absorbția unor gaze (CO_2, SO_2, Cl_2) și altele. În industria materialelor de construcții, cantități enorme de oxid de calciu se consumă pentru prepararea laptelui de var, a cimentului etc.

Oxizii cu duritate mare (BeO, α-Al_2O_3 etc.). se folosesc la fabricarea abrazivilor, iar prin sinterizare, a cuțitelor de strung cu duritate comparabilă cu a oțelului widia.

Numeroși oxizi metalici se utilizează în industria pigmenților necesari în pictură, la prepararea vopselelor, la colorarea hîrtiei și a maselor plastice etc. Între ei se remarcă TiO_2 — pigment alb, Cr_2O_3 — verde, Fe_2O_3 — roșu-brun, și alții.

În electronică și electrotehnică, de mare apreciere se bucură oxizii dubli, în particular feritele, folosite la fabricarea elementelor de memorie (benzi de magnetofon, calculatoare), a tranzistorilor, termistorilor, semiconductorilor, izolatorilor, condensatorilor etc. Dioxidul de mangan se utilizează ca depolarizant la fabricarea bateriilor, dioxidul de plumb la fabricarea plăcilor pentru acumulatoarele acide, oxidul de nichel (III) la fabricarea acumulatoarelor alcaline, iar oxidul de cupru (I) ca redresor al curentului alternativ.

Unii oxizi (MgO, ZnO, HgO, Ag_2O) și-au găsit aplicații în medicină și cosmetică: oxidul de zinc ca pudră antiseptică, oxidul de mercur ca unguent oftalmologic, iar Ag_2O antiseptic.

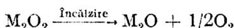
19.8. Peroxizi, superoxizi și ozonide metalice

În afară de compușii în care oxigenul funcționează ca anion O^{2-}, *oxizii*, metalele mai pot forma cu oxigenul și alte specii de combinații, în care sînt prezenți anionii: O_2^{2-} — *peroxid*, O_2^- — *superoxid* și O_3^- — *ozonide*.

19.8.1. Peroxizi metalici

Compuși ai metalelor de tip *s* și în măsură mai mică ai unor metale tranziționale, peroxizii se evidențiază prin existența anionului O_2^{2-}, în care doi atomi de oxigen sînt legați covalent $[:\ddot{O} - \ddot{O}:]^{2-}$, respectiv prin gruparea caracteristică „*oxo*" $(-O-O-)^{2-}$.

Metalele alcaline generează compuși de tipul M_2O_2 sau M—O—O—M, substanțe microcristaline, ionice, formate din ioni de M^+ și O_2^{2-}, care prezintă rețele cubice în cazul derivaților de potasiu și rubidiu. Cu excepția Li_2O_2 — de culoare albă, ceilalți sînt colorați în diferite nuanțe de galben. În general, sînt substanțe ușor fuzibile, cu puncte de topire situate între 460°C (Na_2O_2) și 594°C (Cs_2O_2). Stabilitatea termică variază cu caracterul electropozitiv al metalului. Astfel, pe cînd Li_2O_2 disociază la 198°C, ceilalți peroxizi alcalini se descompun, între 500—650°C, în oxid cu degajare de oxigen:

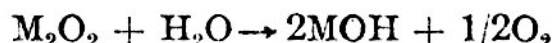


$$M_2O_2 \xrightarrow{\text{încălzire}} M_2O + 1/2O_2$$

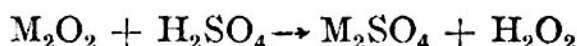
Spre deosebire de peroxizii de litiu și de sodiu, stabili în aer, derivații de potasiu, rubidiu și cesiu se oxidează rapid în contact cu aerul, chiar la temperatura ordinară, transformîndu-se în superoxizi MO_2. Reacția are loc în amoniac lichid, chiar la −50°C.

Peroxizii alcalini sînt agenți puternic oxidanți, atît în soluții cît și în stare uscată. Reacțiile de oxidare în contact cu sulful, cărbunele, pulberea de aluminiu, celuloza etc. sînt însoțite de flacără, uneori chiar de explozie. De asemenea, oxidează numeroase metale, în cazul fierului, acesta fiind trecut de către Na_2O_2 în starea de oxidare (VI), sub formă de anion FeO_4^{2-}.

Totuși, față de oxidanții energici cum ar fi $KMnO_4$, peroxizii alcalini se comportă ca reducători. În contact cu apa se transformă în hidroxizii corespunzători cu degajare de oxigen, iar sub acțiunea acizilor minerali diluați formează apă oxigenată și sărurile acestora:

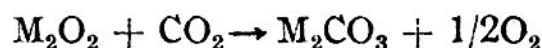


$$M_2O_2 + H_2O \rightarrow 2MOH + 1/2O_2$$



$$M_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow M_2SO_4 + H_2O_2$$

Peroxizii alcalini au proprietatea de a reacționa cu dioxidul de carbon, cu degajare de oxigen:

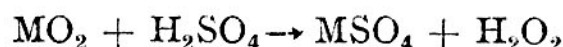


$$M_2O_2 + CO_2 \rightarrow M_2CO_3 + 1/2O_2$$

Peroxizii de sodiu și potasiu, în funcție de condițiile de sinteză, pot separa cristalohidrați cum sînt: $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$; $Na_2O_2 \cdot 2H_2O$; $K_2O_2 \cdot 2H_2O$ sau aducți cu apa oxigenată, ca de exemplu: $Na_2O_2 \cdot 2H_2O_2 \cdot 4H_2O$; $K_2O_2 \cdot 2H_2O_2$.

Metalele alcalino-pămîntoase, cu excepţia beriliului, formează peroxizi de tipul MO_2 sau $M\langle{}^{O}_{O}|$, substanţe albe, incolore, cristalizate în reţele ionice de tip CaC_2, conţinînd ioni de M^{2+} şi O_2^{2-}, în afară de peroxidul de bariu cu reţea hexagonală.

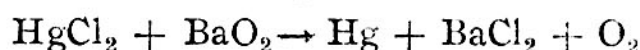
Dintre ei, peroxidul de magneziu nu se obţine pur ci în amestec cu oxidul: $MgO_2 \cdot 3MgO \cdot nH_2O$. În aer sînt stabili la temperatura camerei peroxidul de bariu, cel mai stabil, putînd fi păstrat mai mulţi ani fără a ceda oxigen. Prin încălzire se descompun în oxid şi oxigen, la temperaturi cuprinse între 275°C (CaO_2) şi 600°C (BaO_2). Greu solubili în apă, aceşti peroxizi sînt descompuşi de acizii minerali cu eliberare de apă oxigenată:



$$MO_2 + H_2SO_4 \rightarrow MSO_4 + H_2O_2$$

Peroxizii de calciu, stronţiu şi bariu, în anumite condiţii de sinteză, separă octahidraţi $MO_2 \cdot 8H_2O \sim [M(H_2O)_8]O_2$ — pulberi albe strălucitoare, ori lamele sidefii strălucitoare în cazul derivatului de stronţiu, care prin încălzire uşoară se deshidratează.

Peroxizii elementelor alcalino-pămîntoase funcţionează ca agenţi oxidanţi faţă de unele substanţe (carbon, sulf etc.) şi ca reducători faţă de sărurile metalelor nobile. De exemplu:



$$HgCl_2 + BaO_2 \rightarrow Hg + BaCl_2 + O_2$$

În prezenţă de umiditate reacţionează cu dioxidul de carbon, formînd apă oxigenată şi carbonat:



$$BaO_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow BaCO_3 + H_2O_2$$

Metalele tranziţionale au capacitate redusă de a forma peroxizi şi anume:

— cuprul (I), argintul (I) şi mercurul (I) generează peroxizi de tipul M_2O_2, foarte nestabili, care la încălzire se descompun cu explozie:

— zincul (II), cadmiul (II), mercurul (II) şi nichelul (II) formează peroxizi de tipul MO_2. Dintre ei, peroxidul de zinc nu s-a izolat pur, cel de mercur apare în două forme: α-HgO_2 — galben şi β-HgO_2 — roşu-închis cu reţea conţinînd lanţuri —Hg—O—O—Hg— în zigzag, paralele cu axa *c*, nestabili care prin frecare sau încălzire se descompun cu explozie, iar $NiO_2 \cdot nH_2O$ — pulbere amorfă verde-cenuşie, instabilă, greu solubilă în apă, are caracter oxidant;

— reniul (VI) şi uraniul (VI) generează peroxizi de tipul MO_4 sau ${}^{O}_{O}\!\!\gg\! M\langle{}^{O}_{O}|$, pulberi cristaline de culoare galben-roşietică respectiv alb-gălbuie, care se topesc la 150°C respectiv 115°C (se descompune).

Întrebuinţări. Dintre peroxizii alcalini, compusul cu sodiu fiind stabil, cel mai ieftin şi uşor de obţinut, este singurul care are utilizări practice. Industrial se foloseşte la sinteza apei oxigenate prin tratare cu acid sulfuric, decolorant al lemnului, oaselor, pieilor, fildeşului, părului, în industria textilă, în aparate respiratorii (pompieri, scafandri) şi în încăperi închise (submarine, nave spaţiale etc.) pentru reîmprospătarea aerului, fondant în amestec cu carbonat de sodiu în topiturile alcaline etc.

Dintre peroxizii alcalino-pămîntoşi, cel mai important este peroxidul de bariu, folosit la sinteza apei oxigenate, albirea mătăsii, a fibrelor vegetale, paielor, catalizator de cracare, în aluminotermie, component al bombelor incendiare etc. Peroxizii de magneziu şi de zinc se folosesc în medicină şi cosmetică, primul ca antiseptic, cel de al doilea ca dezinfectant, dezodorant şi astringent. Peroxidul de stronţiu se utilizează în pirotehnie ca trasor, iar cel de uraniu la prepararea metalului.

Metode de obţinere. Metodele de sinteză ale peroxizilor de metale alcaline uşoare (litiu şi sodiu) se deosebesc esenţial de ale metalelor alcaline grele (potasiu, rubidiu şi cesiu) şi anume:

— peroxidul de litiu, Li_2O_2, rezultă prin acţiunea apei oxigenate asupra unei soluţii saturate de hidroxid de litiu la 95°C. Lucrînd la temperatura camerei, în mediu de alcool, se separă cristale mici incolore de $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$;

— peroxidul de sodiu, Na_2O_2, industrial se obţine prin oxidarea sodiului în aer uscat, în vase de aluminiu.

Prin tratarea unei soluţii concentrate de hidroxid de sodiu cu etanol şi apă oxigenată 30%, la 15°C, rezultă octahidratul $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ — cristale incolore greu fuzibile. Acelaşi octahidrat se obţine prin recristalizarea Na_2O_2 din apă cu gheaţă;

— peroxizii metalelor alcaline grele (K_2O_2, Rb_2O_2, Cs_2O_2) se obţin prin încălzirea superoxizilor corespunzători la 600°C, în nacelă de aluminiu:



$$2MO_2 \rightarrow M_2O_2 + O_2$$

sau prin trecerea unui curent de oxigen printr-o soluţie de amoniac lichid în care s-a dizolvat metalul alcalin corespunzător, la −50°C:



$$2M + O_2 \rightarrow M_2O_2$$

Tratînd hidroxidul de potasiu cu apă oxigenată şi evaporînd soluţia în vid pe acid sulfuric, la −10°C, se separă cristale albe de $K_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ higroscopice şi foarte instabile peste −10°C;

— peroxizii metalelor alcalino-pămîntoase propriu-zise se obţin sub formă de octahidraţi, prin tratarea hidroxizilor corespunzători cu apă oxigenată 30%;



$$M(OH)_2 + H_2O_2 + 6H_2O \rightarrow MO_2 \cdot 8H_2O; \quad M = Ca, Sr, Ba$$

În cazul magneziului, pe această cale rezultă un amestec de peroxid şi oxid: $MgO_2 \cdot 3MgO \cdot nH_2O$;

— peroxizii anhidri se obţin prin deshidratarea octahidraţilor. În particular, peroxidul de bariu anhidru, industrial, se obţine prin încălzirea oxidului de bariu la 500—600°C, în atmosferă de oxigen:



$$BaO + 1/2O_2 \rightleftharpoons BaO_2$$

19.8.2. Superoxizii metalici

Compuşi ai unor metale de tip *s* cu oxigenul, superoxizii se caracterizează prin prezenţa în structura lor a ionilor de tip O_2^-, constituiţi din doi atomi de oxigen legaţi covalent printr-o legătură dublă, pe unul din atomi aflîndu-se un electron necuplat $[\dot{\ddot{O}} = \ddot{O}]^-$ fapt care conferă anionului O_2^- proprietăţi paramagnetice.

Metalele alcaline, cu excepţia litiului, formează superoxizi de tip MO_2, cu structură tetragonală de tip CaC_2, reţelele fiind alcătuite din ioni de M^+ şi O_2^-. Numai peroxidul de sodiu prezintă structură cubică, din cauza unor dezordini determinate de orientarea ionilor O_2^- şi de volumul mai mic al ionilor de sodiu în raport cu cei de superoxid. Superoxizii alcalini sînt substanţe solide, cristalizate, foarte higroscopice, cu puncte de topire mai scăzute decît a peroxizilor corespunzători, cuprinse între 380—432°C, colorate de la galben (NaO_2), portocaliu (KO_2, RbO_2), la brun (CsO_2), culoarea intensificîndu-se odată cu numărul atomic şi cu punctul de topire. La încălzire puternică disociază cu eliberare de oxigen, ei trecînd în oxizi mai săraci în oxigen. De exemplu, CsO_2 trece în $2CsO_2 \cdot Cs_2O_2$. Faţă de alte substanţe, se remarcă prin caracterul lor energic oxidant, uneori reacţiile de oxidare fiind însoţite de explozie. De exemplu:



$$2KO_2 + C \rightarrow K_2CO_3 + 1/2O_2$$

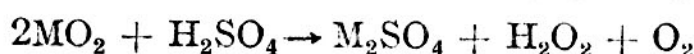


$$2KO_2 + 3NO \rightarrow KNO_3 + KNO_2 + NO_2$$

Reacţionează violent cu apa şi cu acizii minerali diluaţi, cu formare de apă oxigenată şi oxigen:

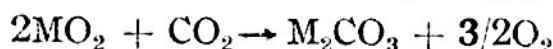


$$2MO_2 + 2H_2O \rightarrow 2MOH + H_2O_2 + O_2$$



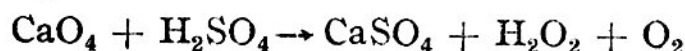
$$2MO_2 + H_2SO_4 \rightarrow M_2SO_4 + H_2O_2 + O_2$$

Din atmosferă absorb dioxidul de carbon şi degajă oxigen:



$$2MO_2 + CO_2 \rightarrow M_2CO_3 + 3/2O_2$$

Metalele alcalino-pămîntoase propriu-zise (calciul, stronţiul şi bariul) formează superoxizi de tip MO_4, pulberi amorfe de culoare galbenă, stabile la o slabă încălzire, dar care la o încălzire puternică se transformă în peroxizi. Acizii minerali diluaţi îi descompun cu formare de apă oxigenată şi oxigen. De exemplu:



$$CaO_4 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + H_2O_2 + O_2$$

Întrebuinţări. Cel mai utilizat este superoxidul de sodiu, în calitate de agent puternic oxidant şi de primenirea aerului din încăperile închise, aparate izolante etc.

Metode de obţinere. Superoxizii alcalini se obţin prin tratarea peroxizilor corespunzători cu un curent de oxigen, la 500°C şi presiune de 300 atmosfere. Cei de rubidiu şi de cesiu se obţin şi prin trecerea unui curent de oxigen printr-o soluţie de amoniac lichid în care s-a dizolvat rubidiu sau cesiu la 30—50°C.

— Superoxizii alcalino-pămîntoşi propriu-zişi rezultă prin tratarea octahidraţilor corespunzători cu apă oxigenată la cald.

19.8.3. Ozonide

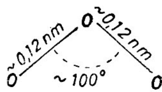
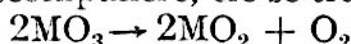


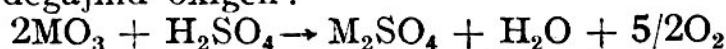
Fig. 19.7. Structura ionului O_3^-.

Elementele alcaline, cu excepţia litiului, pot forma *ozonide*, de tip M^IO_3, substanţe ionice de culoare roşie-portocalie, paramagnetice, care conţin în structura lor ionul O_3^- cu un electron necuplat (fig. 19.7). Ele cristalizează în reţele de tipul azidelor MN_3, iar stabilitatea lor, destul de precară, variază în funcţie de numărul atomic al metalului. Cea mai stabilă este ozonida de cesiu, care se descompune în 28 de zile, la temperatura camerei. Prin descompunere, ele se transformă în superoxid şi oxigen:



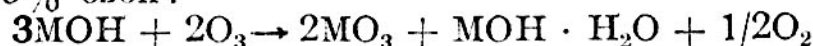
$$2MO_3 \rightarrow 2MO_2 + O_2$$

Ozonidele sînt extrem de reactive, în contact cu apa degajînd oxigen, reacţia fiind foarte violentă şi însoţită de luminescenţă. Cu acizii minerali se descompun degajînd oxigen:



$$2MO_3 + H_2SO_4 \rightarrow M_2SO_4 + H_2O + 5/2O_2$$

Ozonidele se obţin prin tratarea hidroxizilor alcalini cu un amestec de oxigen şi 8–9% ozon:



$$3MOH + 2O_3 \rightarrow 2MO_3 + MOH \cdot H_2O + 1/2O_2$$

Se extrag cu amoniac lichid, iar după evaporare la sec rămîne un compus viu colorat.

20. Hidroxizi metalici

Hidroxizii metalelor sînt compuşi de tipul $M(OH)_n$, unde $n = 1-4$, care conţin una sau mai multe grupări $-OH$ legate de atomul unui metal, în funcţie de starea de oxidare a acestuia. Legătura $M-OH$ poate fi ionică sau covalentă şi ea este determinată de structura electronică a metalului dat, influenţînd proprietăţile hidroxidului. În linii generale, hidroxizii pot fi clasificaţi în: hidroxizi bazici, hidroxizi amfoteri, oxihidroxizi, hidroxocomplecşi şi oxoacizi. O clasificare riguroasă a lor, mai ales a celor de la limitele extreme între aceste grupe de hidroxizi, uneori este dificil de realizat. În acest sens, $Co(OH)_2$, $Cd(OH)_2$, $Y(OH)_3$ şi alţii pot fi în egală măsură trataţi ca hidroxizi bazici sau amfoteri. Totuşi, în funcţie de latura acidă sau bazică predominantă, de uşurinţa cu care se solubilizează în hidroxizi alcalini şi de alţi factori, s-au clasat într-o grupă sau alta. De altfel, aceste comportări sînt o consecinţă a faptului că variaţia proprietăţilor de la un element la altul se face în mod continuu, între elemente existînd o strînsă legătură de interdependenţă, însăşi clasa de hidroxizi amfoteri făcînd legătura între substanţe cu caractere extreme, bazice sau acide. În tabelul 20.1 sînt trecuţi hidroxizii metalelor din blocurile *s* şi *p*, iar în tabelul 20.2, hidroxizii metalelor din blocul *d*.

Hidroxizii de tip MOH sînt caracteristici metalelor alcaline, taliului (I) şi argintului (I). În literatura veche au mai fost descrişi şi hidroxizii de cupru (I) şi aur (I), respectiv CuOH şi AuOH. În prezent, s-a stabilit că ei nu există. Precipitatul galben ce rezultă la tratarea sărurilor de cupru (I) cu hidroxizi alcalini, considerat a fi CuOH-

Tabelul 20.1

Hidroxizii metalelor din blocurile *s* şi *p* şi caracterul acido-bazic.

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA
LiOH	$Be(OH)_2^*$				
NaOH	$Mg(OH)_2$	$Al(OH)_3^*$			
KOH	$Ca(OH)_2$	$Ga(OH)_3^*$	$GeO_2 \cdot xH_2O^*$ $Ge(OH)_2^*$		
RbOH	$Sr(OH)_2$	$In(OH)_3$	$SnO_2 \cdot xH_2O^*$ $Sn(OH)_2^*$	$Sb_2O_5 \cdot xH_2O^*$ $Sb_2O_3 \cdot xH_2O^*$	
CsOH	$Ba(OH)_2$	$Tl_2O_3 \cdot xH_2O$ TlOH	$Pb(OH)_2^*$	$Bi_2O_5 \cdot xH_2O^{**}$ $Bi(OH)_3$	$Po(OH)_2^*$

Hidroxizi bazici (nemarcati); *) Hidroxizi amfoteri;
* *) Aquaoxizi cu caracter acid.

Hidroxizii bazici și amfoteri ai metalelor tranziționale *d*.

IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB			IB	IIB
Sc	**Ti**	**V**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**
$Sc(OH)_3$*	$TiO_2 \cdot xH_2O$* $Ti(OH)_3$ $Ti(OH)_2$	$VO_2 \cdot xH_2O$* $V(OH)_3$ $V(OH)_2$	$Cr_2O_3 \cdot 3H_2O$* $Cr(OH)_2$	$MnO(OH)$* $Mn(OH)_2$	$Fe_2O_3 \cdot xH_2O$* $Fe(OH)_2$	$Co_2O_3 \cdot xH_2O$* $Co(OH)_2$	$Ni_2O_3 \cdot H_2O$ $Ni(OH)_2$	$Cu(OH)_2$*	$Zn(OH)_2$*
Y	**Zr**	**Nb**	**Mo**	**Tc**	**Ru**	**Rh**	**Pd**	**Ag**	**Cd**
$Y(OH)_3$*	$ZrO_2 \cdot xH_2O$* $Zr(OH)_3$ $Zr(OH)_2$	$Nb(OH)_3$ $Nb(OH)_2$	$Mo(OH)_3$ $Mo(OH)_2$		$RuO_2 \cdot xH_2O$* $Ru_2O_3 \cdot xH_2O$* $Ru(OH)_2$	$RhO_2 \cdot xH_2O$* $Rh_2O_3 \cdot xH_2O$* $Rh(OH)_2$	$PdO_2 \cdot xH_2O$* $Pd_2O_3 \cdot xH_2O$ $Pd(OH)_2$	$AgOH$*	$Cd(OH)_2$
La	**Hf**	**Ta**	**W**	**Re**	**Os**	**Ir**	**Pt**	**Au**	**Hg**
$La(OH)_3$	$HfO_2 \cdot xH_2O$* $Hf(OH)_2$	$Ta_2O_3 \cdot xH_2O$* $Ta(OH)_2$			$OsO_2 \cdot xH_2O$* $Os(OH)_2$	$IrO_2 \cdot xH_2O$* $Ir_2O_3 \cdot 3H_2O$*	$PtO_2 \cdot 2H_2O$* $Pt_2O_3 \cdot xH_2O$ $Pt(OH)_2$	$Au(OH)_3$*	

Hidroxizi bazici (nemarcați); *) Hidroxizi amfoteri.

în realitate este un oxid de cupru (I), Cu_2O, care în funcție de apa conținută este colorat în galben (Cu_2O coloidal), sau roșu (Cu_2O roșcat), astfel că la cupru, singurul hidroxid bine definit este $Cu(OH)_2$. În ce privește AgOH, el nu a putut fi izolat deoarece există numai la temperaturi scăzute (—50°C), un precipitat alb care absoarbe CO_2 din aer și prezintă caracter amfoter.

Hidroxizii de tip $M(OH)_2$ sînt generați de metalele din grupele II*A*, II*B* (excepție Hg), cuprul și majoritatea metalelor tranziționale *d* în stare de oxidare (II). La mercur, deși în literatura mai veche este descris un hidroxid $Hg(OH)_2$ cu caracter amfoter, el nu poate fi luat în considerare, deoarece este atît de instabil, încît se descompune spontan în HgO și apă, neputînd fi izolat. Totuși HgO fiind puțin solubil în apă, soluția sa apoasă prezintă o slabă reacție bazică.

Hidroxizii de tip $M(OH)_3$ se întîlnesc la metalele din grupele III*A* (excepție Tl), III*B*, la bismut (III) și la elementele 4*f*. Restul metalelor de tip *p* și *d* formează aquaoxizi de tip $M_2O_3 \cdot xH_2O$, unde M = Tl, Sb, Cr, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Ru, Pd, Ir, Pt, sau oxihidroxizi de tip MO(OH) De aceea, așa-zișii hidroxizi, cum erau descriși $Tl(OH)_3$, $Sb(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ etc., nu există ca atare, deși se folosesc adesea astfel de formulări improprii pentru produsele gelatinoase, aquaoxizi de tipul $M_2O_3 \cdot xH_2O$, cu caracter amfoter, rezultate prin tratarea sărurilor ce conțin ioni metalici corespunzători, cu hidroxizi alcalini.

Hidroxizii de tip $M(OH)_4$, care în literatura veche erau tratați ca oxoacizi ai unor metale în starea de oxidare (IV), s-au dovedit a fi de asemenea aquaoxizi (oxizi hidratați) de tipul $MO_2 \cdot xH_2O$, unde M = Ge, Sn, Ti, Zr, Hf etc.

20.1. Hidroxizi bazici

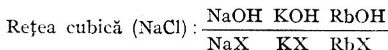
În această categorie se situează hidroxizii metalelor din blocul *s* (excepție Be), hidroxizii de taliu (I), bismut (III), precum și cei ai metalelor tranziționale *d* în stările de oxidare (II) și (III), cu unele excepții ($Cu(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Au(OH)_3$ etc.).

Hidroxizii bazici solubili în apă se caracterizează prin aceea că ionizează conform reacției:



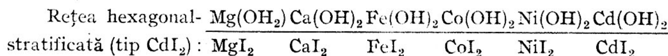
$$M(OH)_n \rightleftharpoons M^{n+} + nOH^-$$

Structură. Structural, hidroxizii bazici, așa cum era de așteptat, au unele asemănări cu halogenurile metalelor corespunzătoare. De exemplu, hidroxizii alcalini la temperaturi ridicate (în apropierea punctelor de topire) au structuri cubice (tip NaCl) analoage halogenurilor de tip MX:



Rețea cubică (NaCl):	NaOH	KOH	RbOH
	NaX	KX	RbX

De asemenea, hidroxizii unor metale în starea de oxidare (II) posedă structuri similare cu ale dihalogenurilor acestora:



Rețea hexagonal-	$Mg(OH_2)$	$Ca(OH)_2$	$Fe(OH)_2$	$Co(OH)_2$	$Ni(OH)_2$	$Cd(OH)_2$
stratificată (tip CdI_2):	MgI_2	CaI_2	FeI_2	CoI_2	NiI_2	CdI_2

Asemănările la care ne referim sînt limitate, între ele existînd diferențe semnificative. Așa se explică de ce, hidroxizii alcalini, substanțe dimorfe, la temperatura ordinară preferă rețelele ortorombice stabile, iar dihidroxizii cu structură stratificată diferă de dihalogenurile corespunzătoare prin modul de împachetare al grupelor —OH.

Rețelele fundamentale în care cristalizează hidroxizii bazici sînt fie ionice constituite din ioni M^{n+} și OH^-, fie rețele stratificate, cu sau fără legături de hidrogen între planuri.

Rețelele ionice tipice, în care ionul OH^- are o simetrie sferică sau mai scăzută, sînt proprii metalelor alcaline (excepție Li), lantanului și lantanoidelor.

Hidroxizii de sodiu, potasiu și rubidiu sînt dimorfi, la temperatura ordinară cristalizînd în rețele ortorombice (tip TlI), stabile. În cadrul lor, metalul alcalin este coordinat octaedric, avînd 5 vecini OH^- mai apropiați (0,24 nm), situați în colțurile unui octaedru regulat și doi vecini OH^- la distanță mai mare (0,37 nm). În apropierea punctelor de topire, structura lor devine cubică (tip NaCl). Hidroxidul de cesiu, CsOH, prezintă o singură structură și anume cubică (tip CsCl).

Hidroxidul de lantan, $La(OH)_3$ și trihidroxizii unor lantanoide (Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb) cristalizează în rețele ionice hexagonale (tip UCl_3), întocmai ca triclorurile corespunzătoare acestor metale, în cadrul cărora fiecare ion metalic este înconjurat de 9 ioni de OH^-, iar fiecare ion OH^- de trei ioni de M^{3+}.

Rețelele stratificate, în care ionul OH^- are simetrie cilindrică, sînt adoptate de hidroxidul de litiu și de unii dihidroxizi metalici (Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cd). Hidroxidul de litiu, LiOH, prezintă o rețea tetragonală

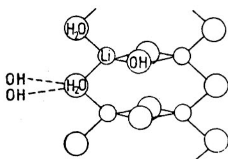


Fig. 20.1. Rețeaua cristalină a hidroxidului de litiu hidratat ($LiOH \cdot H_2O$).

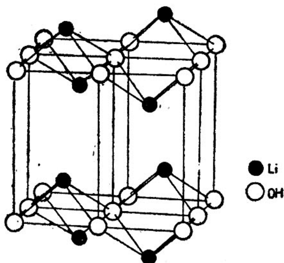
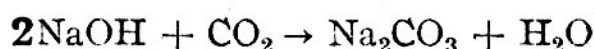


Fig. 20.2. Rețeaua cristalină a hidroxidului de litiu anhidru (LiOH).

stratificată, în care fiecare ion de Li^+ este înconjurat tetraedric de 4 ioni OH^-. La rîndul lor, fiecare grupare OH^- este legată pe de o parte de 4 ioni de Li^+, iar pe de alta, de 4 ioni OH^- din stratul următor (fig. 20.1). În rețeaua de LiOH anhidru (fig.20.2). nu există legături de hidrogen, spre deosebire de monohidratul său, $LiOH \cdot H_2O$, care are legături de hidrogen între straturi, Ceilalți hidroxizi din această grupă : $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Mn(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$ și $Cd(OH)_2$ au structură hexagonal-stratificată de tip *brucit* — $Mg(OH)_2$ natural, analoagă cu rețeaua CdI_2. În cadrul acestor rețele, fiecare ion metalic este înconjurat octaedric de 6 ioni OH^-. Totodată, fiecare ion OH^- este înconjurat de 3 ioni de metal din propriul strat și de 3 grupe OH^- din stratul adiacent (v. fig. 6.28), între straturi fiind legături de hidrogen și forțe van der Waals.

Din soluții apoase, hidroxizii de stronțiu și bariu separă octahidrați : $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ respectiv $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ — cristale tetragonale, incolore, izomorfe.

Proprietăți. Hidroxizii metalelor alcaline (tabelul 20.3) sînt bazele cele mai puternice, acest caracter crescînd în grupă cu numărul atomic al metalului, hidroxidul de cesiu, CsOH, fiind cel mai bazic hidroxid (se exceptează FrOH radioactiv). Substanțe albe, opace și foarte higroscopice, hidroxizii alcalini sînt ușor solubili în apă și alcool, cu degajare mare de căldură de hidratare, în soluții apoase, ca de altfel și în topitură, fiind total disociați în ioni de M^+ și OH^-. Din aer absorb cu ușurință vaporii de apă și CO_2, carbonatîndu-se :



$$2NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

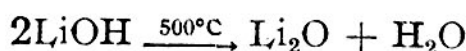
Deosebit de termostabili, la temperaturi ridicate se volatilizează. Hidroxizii alcalini sînt caustici și atacă pielea, hîrtia, țesăturile textile și reacționează cu numeroase elemente (Cl_2, S, P, Fe, Mg, Al etc).

Hidroxidul de litiu se deosebește, în unele privințe, de omologii săi și se aseamănă cu hidroxidul elementului situat în diagonală, $Mg(OH)_2$.

Principalii hidroxizi bazici ai metalelor din blocurile *s* şi *p*.

Hidroxidul	Structură, aspect, culoare	Densitatea, g/cm^3	Punctul de topire, °C	Solubilitatea, $g/100\,g\,H_2O$ la 20°C	Hidroxidul	Structură, aspect, culoare	Densitatea, g/cm^3	Punctul de topire, °C	Solubilitatea, $g/100\,g\,H_2O$ la 20°C
LiOH	Tetragonală stratificată, albă, higroscopic	1,43	473	13	$Mg(OH)_2$	Hexagonală (CdI_2), incolor-albă	2,38	350	$2 \cdot 10^{-3}$
NaOH	Ortorombică (TlI) sau cubică (NaCl), albă, delicvescent	2,13	318,4	108	$Ca(OH)_2$	Hexagonală (brucit) incolor-albă	2,34	580	0,1
KOH	Ortorombică (TlI) sau cubică (NaCl) albă, delicvescent	2,04	404	113	$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$	Tetragonală, incoloră	3,62	375	0,7
RbOH	Ortorombică (TlI) sau cubică (NaCl) albă, delicvescent	3,20	301	195	$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	Tetragonală,	4,49	78	3,4
CsOH	Cubică (CsCl), albă, foarte delicvescent	3,67	272,3	390	$In(OH)_3$	Precipitat alb gelatinos			
TlOH	Cristale aciculare, galbenă-deschis		Se descompune la 139°C	Uşor solubil în apă	$Bi(OH)_3$	Pulbere amorfă,	4,36	Se descompune la 415°C	

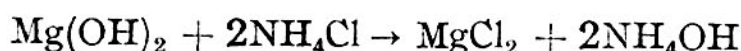
Pe lîngă faptul că în grupă toţi ceilalţi hidroxizi sînt mai puternici decît el, în apă are o solubilitate mai redusă, iar în alcool este greu solubil. Prin încălzire, întocmai ca hidroxizii metalelor alcalino-pămîntoase, se deshidratează trecînd în oxid:



$$2LiOH \xrightarrow{500°C} Li_2O + H_2O$$

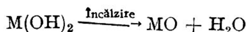
Hidroxizii metalelor alcalino-pămîntoase (v. tabelul 20.3), cu excepţia $Be(OH)_2$ amfoter, au bazicităţi mai atenuate decît a celor alcalini, bazicităţi care cresc în grupă, de asemenea, cu numărul atomic şi scad în perioade, de la grupa I*A* spre grupa VI*A*. Altfel spus, caracterul bazic creşte în grupa II*A* de la $Mg(OH)_2$, slab bazic şi fără proprietăţi amfotere, la $Ba(OH)_2$, cea mai puternică bază din grupă, urmînd după hidroxizii alcalini. Pulberi albe delicvescente sau cristale incolore în cazul $Mg(OH)_2$ şi $Ca(OH)_2$, aceşti dihidroxizi au solubilităţi mai mici, în comparaţie cu ale hidroxizilor alcalini. De altfel, în apă solubilitatea lor creşte în acelaşi sens cu bazicitatea, de la $Mg(OH)_2$ greu solubil, la $Ca(OH)_2$ puţin solubil, pînă la $Ba(OH)_2$ foarte uşor solubil. Compuşii de stronţiu şi bariu au proprietatea de a separa cristalohidraţi cu 8 molecule de apă: $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ şi $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$.

Hidroxidul de magneziu, uşor solubil în acizi minerali, se dizolvă chiar şi în săruri de amoniu:



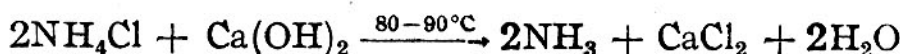
$$Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl \rightarrow MgCl_2 + 2NH_4OH$$

Hidroxizii de calciu, stronţiu şi bariu se carbonatează uşor, $Ba(OH)_2$ fiind un reactiv foarte sensibil pentru dioxidul de carbon. Prin încălzire, toţi hidroxizii metalelor alcalino-pămîntoase se deshidratează trecînd în oxizi:



$$M(OH)_2 \xrightarrow{\text{Încălzire}} MO + H_2O$$

Hidroxizii de calciu, stronțiu și bariu, la cald, deplasează amoniacul din sărurile de amoniu. De exemplu:



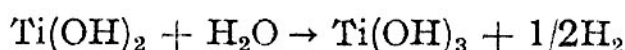
$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \xrightarrow{80-90°C} 2NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O$$

Sub acțiunea radiațiilor catodice, hidroxidul de bariu prezintă fosforescență galbenă-portocalie.

Metalele din blocul *p* formează un număr restrîns de hidroxizi bazici și anume: $In(OH)_3$, TlOH și $Bi(OH)_3$. Hidroxidul de indiu, $In(OH)_3$, precipitat alb-gelatinos, greu solubil în apă și ușor solubil în acizi, spre deosebire de hidroxidul de aluminiu, este greu solubil în hidroxizi alcalini, iar prin calcinare se transformă în In_2O_3. După cum s-a menționat, taliul formează un singur hidroxid veritabil, TlOH, sub formă de cristale galbene, solubile în apă și alcool, cu caracter bazic comparabil cu al hidroxizilor alcalini. Asemănător cu aceștia, se carbonatează ușor sub acțiunea CO_2 din aer, atacă sticla și porțelanul. Singurul hidroxid cu caracter bazic din grupa V*A* este $Bi(OH)_3$ — substanță pulverulentă amorfă, albă, greu solubilă în apă și hidroxizi alcalini, solubilă în acizi și clorură de amoniu. Prin fierbere, precipitatul de $Bi(OH)_3$ se transformă în oxihidroxid, BiO(OH) — pulbere galbenă, greu solubilă în apă, care prin încălzire la 100°C trece în oxid.

Metalele tranziționale *d* formează hidroxizi bazici în stările de oxidare joase (II), iar cele de la începutul seriilor, respectiv din grupele III*B*—V*B*, și în starea de oxidare (III). Spre deosebire de hidroxizii puternic bazici ai metalelor din blocul *s*, aceștia sînt substanțe greu solubile în apă, ușor solubile în acizi minerali și foarte variat colorate, mai ales în culori închise. Prin calcinare se transformă în oxizii corespunzători.

Aproape toate metalele tranziționale din grupele IV*B*—VIII*B* formează hidroxizi bazici de tip $M(OH)_2$. Dintre aceștia, dihidroxizii de titan, vanadiu, crom, mangan și fier se evidențiază prin faptul că în aer se oxidează ușor, dihidroxidul de titan, chiar în prezența apei, cu degajare de hidrogen, avînd un pronunțat caracter reducător:

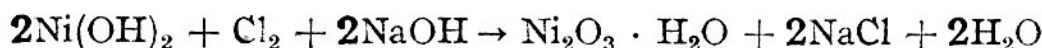


$$Ti(OH)_2 + H_2O \rightarrow Ti(OH)_3 + 1/2H_2$$

De asemenea, dihidroxidul de mangan, $Mn(OH)_2$, se oxidează ușor la temperatura camerei, trecînd în oxihidroxid, MnO(OH), iar prin încălzire în mediu alcalin se transformă în dioxid, MnO_2. Hidroxidul de fier (II), $Fe(OH)_2$, alb-gălbui, se oxidează foarte repede în prezența aerului, trecînd în aquaoxidul $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$, roșu-brun. Spre deosebire de aceștia, dihidroxizii de cobalt și de nichel, stabili în aer, se oxidează numai sub acțiunea unor agenți oxidanți în mediu alcalin:



$$2Co(OH)_2 + 2K_3[Fe(CN)_6] + 2KOH \rightarrow Co_2O_3 \cdot 3H_2O + 2K_4[Fe(CN)_6]$$



$$2Ni(OH)_2 + Cl_2 + 2NaOH \rightarrow Ni_2O_3 \cdot H_2O + 2NaCl + 2H_2O$$

În prezența sărurilor de amoniu, dihidroxizii de cobalt și nichel se solubilizează, cu formare de ammine complexe:

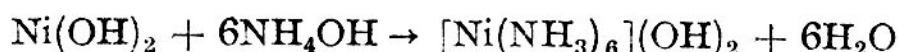


$$M(OH)_2 + 4NH_4OH + 2NH_4Cl \rightarrow [M(NH_3)_6]Cl_2 + 6H_2O;$$



$$M = Co,\ Ni$$

Hidroxidul de nichel se dizolvă numai în hidroxid de amoniu:



$$Ni(OH)_2 + 6NH_4OH \rightarrow [Ni(NH_3)_6](OH)_2 + 6H_2O$$

Totodată, metalele tranziționale din grupele III*B*—VI*B* formează și hidroxizi bazici de tip $M(OH)_3$. În grupa scandiului, caracterul bazic crește de la $Sc(OH)_3$ amfoter, la $La(OH)_3$ — bază puternică, $Y(OH)_3$ prezentînd caracter intermediar între cel bazic și amfoter, funcția bazică fiind mai pronunțată decît a hidroxidului de aluminiu. Trihidroxizii de ytriu și lantan absorb dioxidul de carbon din aer și deplasează amoniacul din sărurile de amoniu. Hidroxidul de lantan are și proprietatea de a absorbi iodul, dînd o colorație albastră întocmai ca amidonul. Lantanoidele formează trihidroxizi, $Ln(OH)_3$, asemănători cu ai elementelor din grupa scandiului, la care se observă o variație inversă a caracterului bazic cu creșterea numărului atomic Z, astfel că ultimii trihidroxizi, respectiv cei de yterbiu și lutețiu, sînt amfoteri. În același sens variază și solubilitățile lor, în general reduse.

Celelalte metale tranziționale *d* formează trihidroxizi puțin importanți. Dintre aceștia $Ti(OH)_3$, $V(OH)_3$ și $Mo(OH)_3$, de asemenea greu solubili în apă și hidroxizi alcalini, dar ușor solubili în acizi, se oxidează în timp scurt cu oxigenul din aer, trihidroxidul de molibden putînd descompune apa cu degajare de hidrogen. La încălzire, trihidroxizii se transformă în oxihidroxizi, compuși intermediari între oxizi și hidroxizi, iar prin calcinare trec în trioxizi dimetalici:



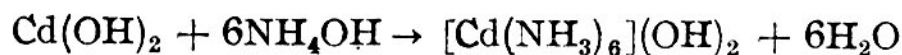
$$2M(OH)_3 \xrightarrow[-H_2O]{200-255°C} 2MO(OH) \xrightarrow[-H_2O]{310-350°C} M_2O_3$$

Singurul metal din grupele I*B* și II*B*, capabil să formeze un hidroxid cu caracter bazic, este cadmiul. Bază de tărie mijlocie, $Cd(OH)_2$ este considerat, de unii autori, amfoter, deoarece are funcția acidă mai slabă decît hidroxidul de zinc, fiind solubil la cald în baze puternice:

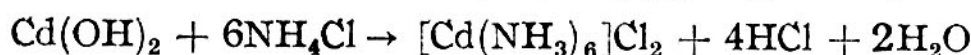


$$Cd(OH)_2 + 2Ba(OH)_2 \rightarrow Ba_2[Cd(OH)_6]$$

Greu solubil în apă, hidroxidul de cadmiu se dizolvă în hidroxid de amoniu și săruri de amoniu la temperatura obișnuită, iar prin diluare sau la la fierbere, reprecipită hidroxidul de cadmiu:



$$Cd(OH)_2 + 6NH_4OH \rightarrow [Cd(NH_3)_6](OH)_2 + 6H_2O$$



$$Cd(OH)_2 + 6NH_4Cl \rightarrow [Cd(NH_3)_6]Cl_2 + 4HCl + 2H_2O$$

Aquaoxizi de tip $M_2O_3 \cdot xH_2O$ cu caracter bazic. O serie de metale, printre care taliu, tantal, reniu și cele de la sfîrșitul triadelor din grupa VIII*B* (Ni, Pd, Pt), prin tratarea soluțiilor sărurilor lor cu baze, formează aquaoxizi de tip $M_2O_3 \cdot xH_2O$. Multă vreme, unii dintre ei au fost descriși ca trihidroxizi ai metalelor respective. După unele păreri mai recente, $Tl(OH)_3$ nu ar exista, produsul gelatinos rezultat la precipitare fiind trioxid de ditaliu $Tl_2O_3 \cdot xH_2O$. Aquaoxidul de nichel (III), $Ni_2O_3 \cdot H_2O \sim 2NiO(OH)$, care prezintă 3 modificații cristaline hexagonal-stratificate, se obține prin oxidarea anodică a $Ni(OH)_2$, reacție pe care se bazează funcționarea acumulatoarelor alcaline de tip Edison.

Obținerea hidroxizilor bazici. Spre deosebire de hidroxizii de magneziu și mangan, întîlniți în natură, ceilalți hidroxizi bazici se obțin prin diferite metode de sinteză.

Minerale de hidroxizi metalici cu caracter bazic. Singurele minerale de hidroxizi bazici existente în natură sînt cele din grupa brucitului și cuprind :

— *brucitul,* $Mg(OH)_2$, o varietate fibroasă asemănătoare cu talcul, alb-incoloră ;

— *pirocroitul,* $Mn(OH)_2$, foițe cristaline albe, oxidabile în contact cu aerul.

Metode de preparare. Hidroxizii bazici ai metalelor alcaline se pot obține pe mai multe căi :

— *Acțiunea metalului alcalin (M) asupra apei la rece :*



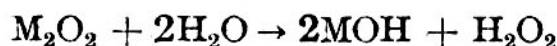
$$M + H_2O \rightarrow MOH + 1/2H_2$$

Dacă în cazul litiului reacția este puțin energică, începînd cu sodiul ea crește în intensitate, căldura degajată conducînd la topirea metalului care plutește la suprafață și la aprinderea hidrogenului degajat. Metoda, fiind costisitoare, se utilizează în laborator sau în cazuri rare care implică obținerea unor hidroxizi foarte puri.

— *Acțiunea compușilor oxigenați* (oxizi, peroxizi, superoxizi) *asupra apei la rece :*



$$M_2O + H_2O \rightarrow 2MOH$$



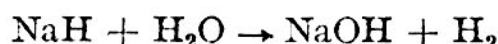
$$M_2O_2 + 2H_2O \rightarrow 2MOH + H_2O_2$$



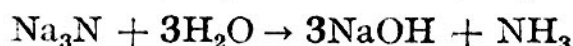
$$2MO_2 + 2H_2O \rightarrow 2MOH + H_2O_2 + O_2$$

Pe această cale se prepară și hidroxidul de taliu (I) : $Tl_2O + H_2O \rightarrow 2TlOH$. Metoda este, de asemenea, costisitoare și se utilizează în cazuri speciale.

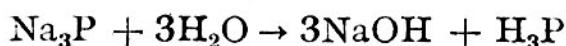
— Hidroxizii alcalini rezultă și prin *hidroliza hidrurilor, azoturilor* și *fosfurilor elementelor alcaline :*



$$NaH + H_2O \rightarrow NaOH + H_2$$

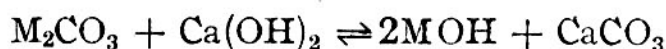


$$Na_3N + 3H_2O \rightarrow 3NaOH + NH_3$$

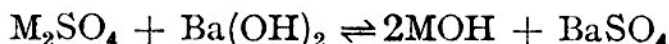


$$Na_3P + 3H_2O \rightarrow 3NaOH + H_3P$$

— *Reacția de dublu schimb* între o sare a unui metal alcalin și un hidroxid alcalino-pămîntos :

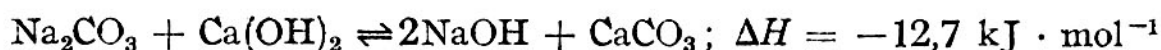


$$M_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftharpoons 2MOH + CaCO_3$$



$$M_2SO_4 + Ba(OH)_2 \rightleftharpoons 2MOH + BaSO_4$$

Un caz particular îl constituie *procedeul caustificării,* cel mai vechi procedeu de obținere industrială a hidroxidului de sodiu pe baza reacției dintre carbonatul de sodiu și laptele de var :

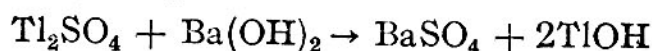


$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftharpoons 2NaOH + CaCO_3;\ \Delta H = -12{,}7\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Leșiile obținute după separarea carbonatului de calciu se concentrează prin evaporare și produsul obținut se topește și se toarnă în butoaie. În prezent acest procedeu, mare consumator de energie termică, se utilizează mai ales pentru valorificarea soluțiilor secundare ce conțin carbonat de sodiu,

el fiind înlocuit cu procedeul electrolitic. La noi în țară procedeul se aplică în cadrul uzinelor de la Uioara și Govora.

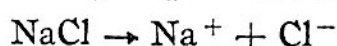
Pe această cale se prepară și hidroxizii de rubidiu, cesiu și taliu, cînd se pleacă de la sulfații respectivi care se tratează cu $Ba(OH)_2$:



$$Tl_2SO_4 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaSO_4 + 2TlOH$$

— *Procedeul electrolitic* este cel mai utilizat, în prezent stînd la baza preparării uriașelor cantități de hidroxizi de sodiu și potasiu, ce se consumă pe plan mondial. El constă din electroliza soluțiilor apoase concentrate de NaCl respectiv KCl și se caracterizează prin faptul că este mai simplu, utilizează complet materia primă, iar produsele obținute au un înalt grad de puritate. În schimb este mare consumator de energie electrică (2840—3915 kWh/t Cl_2). Operația se efectuează în electrolizoare cu diafragmă sau cu catod de mercur. În electrolizoarele cu diafragmă (fig. 20.3), formate din catod de fier și anod de cărbune separați de o diafragmă de azbest, au loc următoarele reacții:

— în soluție apoasă NaCl și H_2O disociază:

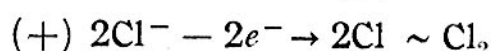


$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$

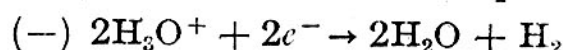


$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

— prin electroliză, la electrozi se degajă clor și hidrogen:



$$(+)\ 2Cl^- - 2e^- \rightarrow 2Cl \sim Cl_2$$



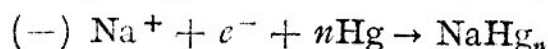
$$(-)\ 2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O + H_2$$

Totodată în jurul catodului se formează NaOH:



$$Na^+ + OH^- \rightarrow NaOH$$

În cazul electrolizoarelor cu catod de mercur, la catod se descarcă numai ionii de Na^+, la un potențial mai scăzut decît cel normal (fig. 20.4):



$$(-)\ Na^+ + e^- + nHg \rightarrow NaHg_n$$

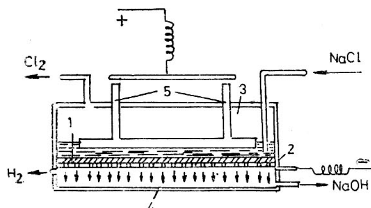


Fig. 20.3. Secțiune printr-o celulă electrolitică cu diafragmă utilizată la prepararea hidroxidului de sodiu:

1 — diafragmă; *2* — catod de fier; *3* — spațiu anodic; *4* — spațiu catodic; *5* — anozi de grafit

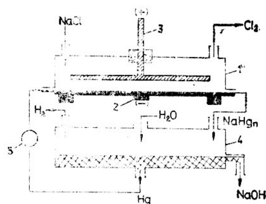


Fig. 20.4. Secțiune printr-o celulă electrolitică cu catod de mercur, utilizată la prepararea hidroxidului de sodiu:

1 — electrolizor; *2* — catod de mercur; *3* — anod de grafit; *4* — reactor de descompunere a amalgamului; *5* — elevator.

În aceste condiții, ionii de H^+ nu se descarcă pe mercur. Ulterior, amalgamul lichid se descompune cu apă, rezultînd soluții concentrate de hidroxid de sodiu, hidrogen și mercur, care se recirculă în instalație:



$$NaHg_n + H_2O \rightarrow NaOH + nHg + 1/2H_2$$

În prezent cea mai mare cantitate de NaOH se obține prin procedee electrolitice, producția mondială ajungînd la 37,2 milioane tone pe an. Procedeul a cîștigat în importanță și prin faptul că simultan rezultă clor. Acesta din subprodus a devenit produs principal, mărind creșterea producției de NaOH peste limitele de consum. La noi în țară procedeul cu catod de mercur se aplică la Uzinele chimice Turda, Combinatele chimice din Tîrnăveni, Borzești și Rîmnicu-Vîlcea, iar procedeul cu diafragmă se aplică la Borzești.

Hidroxizii bazici ai metalelor alcalino-pămîntoase se prepară, în principal, prin tratarea oxizilor cu apă. Pe această cale se produc la scară industrială cantități enorme de hidroxid de calciu:

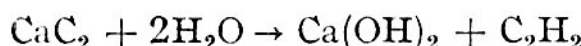


$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$

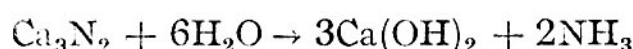
Reacția este puternic exotermă și poartă denumirea de *stingerea varului*. Hidroxidul de calciu fiind puțin solubil în apă, produsul obținut *(laptele de var)* constă dintr-o suspensie fină de hidroxid nedizolvat într-o soluție saturată de hidroxid de calciu. Asemănător se sintetizează și hidroxizii de stonțiu și de bariu.

Hidroxizii elementelor alcalino-pămîntoase rezultă și prin hidroliza hidrurilor, carburilor, siliciurilor, azoturilor, fosfurilor sau sulfurilor acestor elemente.

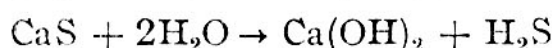
De exemplu:



$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

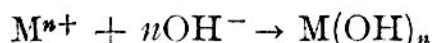


$$Ca_3N_2 + 6H_2O \rightarrow 3Ca(OH)_2 + 2NH_3$$



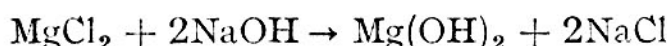
$$CaS + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2S$$

Hidroxizii bazici greu solubili în apă se obțin prin tratarea soluțiilor apoase de săruri solubile (halogenuri, azotați, sulfați) ale metalelor respective cu hidroxizi alcalini:

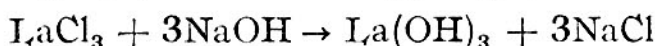


$$M^{n+} + nOH^- \rightarrow M(OH)_n$$

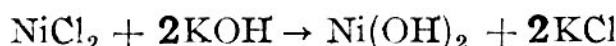
De exemplu:



$$MgCl_2 + 2NaOH \rightarrow Mg(OH)_2 + 2NaCl$$



$$LaCl_3 + 3NaOH \rightarrow La(OH)_3 + 3NaCl$$

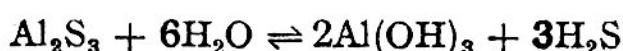


$$NiCl_2 + 2KOH \rightarrow Ni(OH)_2 + 2KCl$$

20.2. Hidroxizi amfoteri

Hidroxizii amfoteri sînt substanțe cu caracter slab bazic și slab acid, care nu pot forma săruri decît cu acizii tari. De aceea, sărurile lor cu acizii slabi cum sînt sulfurile, carbonații, acetații, cianurile și altele nu pot exista

în soluții apoase, deoarece hidrolizează instantaneu, separînd hidroxidul și acidul de la care derivă. De exemplu:



$$Al_2S_3 + 6H_2O \rightleftharpoons 2Al(OH)_3 + 3H_2S$$

Singurul metal din blocul *s*, capabil să formeze un hidroxid amfoter, este beriliul. În schimb, metalele din blocul *p* manifestă această capacitate în toate stările de oxidare, cu unele excepții (In(III), Tl(I, III), Bi(III)). De asemenea, întîlnim astfel de compuși la metalele tranziționale din blocul *d*, în stările de oxidare (III), (IV), uneori chiar și (V), la metalele din grupa cuprului în stările de oxidare reprezentative (Cu(II), Ag(I), Au(III)), iar dintre cele din grupa II*B*, la zinc. Spre deosebire de majoritatea lantanoidelor ale căror hidroxizi sînt bazici, ultimele două elemente din grupă, yterbiul și lutețiul, generează hidroxizi cu caracter amfoter.

Structură. Rețelele cristaline ale hidroxizilor amfoteri se caracterizează prin tetra- sau hexacoordinare a atomilor metalici cu grupe comune de OH, între care se stabilesc legături O—H ... O. Cele mai reprezentative structuri sînt date de următorii hidroxizi amfoteri:

— Hidroxidul de beriliu, $Be(OH)_2$ — substanță dimorfă avînd o modificație α-hexagonală, metastabilă și una β-rombică, stabilă, asemănătoare cu ε-$Zn(OH)_2$.

— Hidroxidul de zinc, $Zn(OH)_2$ — compus polimorf cu 5 modificații cristaline (α, β, γ, δ, ε), dintre care forma ε-$Zn(OH)_2$, ortorombică, este cea mai stabilă. Această rețea, o versiune distorsionată a diamantului, este constituită din tetraedre de $Zn(OH)_4$, care au colțuri comune cu alte grupe similare, în care fiecare atom de zinc este legat de alți 4 atomi de zinc prin grupe OH. La rîndul lor, fiecare grupare OH este înconjurată tetraedric de doi atomi de zinc și de două grupări OH, între care se stabilesc legături de hidrogen.

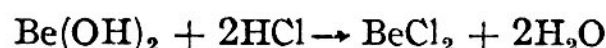
— Hidroxidul de aluminiu, $Al(OH)_3$ — substanță cristalină cu structură monoclin-stratificată de tip hidrargilită (v. fig. 6.27), constituită din straturi alternative de $Al(OH)_3$ unite între ele prin legături de hidrogen.

— Hidroxidul de scandiu, $Sc(OH)_3$ — substanță cu rețea cubică de tip ReO_3, distorsionată (fig. 6.8), este formată din octaedre de $M(OH)_6$, între grupele OH existînd legături de hidrogen.

Proprietăți. Caracterul amfoter al hidroxizilor variază în limite largi depinzînd în mod esențial de natura ionului metalic. Substanțele de acest gen sînt greu solubile în apă, dar ușor solubile în acizi tari, cu formare de săruri corespunzătoare, și în hidroxizi alcalini, care le transformă în tetrahidroxo- $[M(OH)_4]^{2-}$ sau hexahidroxocombinații complexe $[M(OH)_6]^{3-}$, solubile. După starea de oxidare a metalelor, hidroxizii amfoteri pot fi clasificați în: dihidroxizi, $M(OH)_2$, trihidroxizi, $M(OH)_3$ și aquaoxizi de tipul: $M_2O_3 \cdot xH_2O$ și $MO_2 \cdot xH_2O$.

Printre puținele metale capabile să formeze dihidroxizi se află beriliul, germaniul, staniul, plumbul, cuprul și zincul, în general, metalele tranziționale *d* propriu-zise nefiind apte să genereze astfel de combinații în starea de oxidare (II).

— Hidroxidul de beriliu, $Be(OH)_2$ — precipitat alb-gelatinos, amorf sau cristalin, este greu solubil în apă şi uşor solubil în acizi şi hidroxizi alcalini şi nu absoarbe dioxidul de carbon din aer:



$$Be(OH)_2 + 2HCl \rightarrow BeCl_2 + 2H_2O$$



$$Be(OH)_2 + 2KOH \rightleftharpoons K_2[Be(OH)_4]$$

Berilaţii, $M^I_2[Be(OH)_4]$, se separă din soluţii alcoolice, deoarece în soluţii apoase hidrolizează foarte uşor. Spre deosebire de hidroxidul de aluminiu, el se dizolvă în soluţii apoase de carbonat de amoniu.

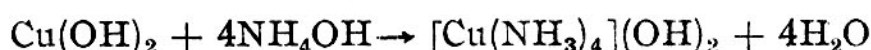
— Dihidroxizii de germaniu, staniu şi plumb, precipitate gelatinoase sau pulberi amorfe, se comportă asemănător faţă de apă, acizi şi baze tari. În particular, hidroxidul de plumb, $Pb(OH)_2$, se remarcă prin faptul că funcţionează ca o bază mai slabă decît hidroxidul de magneziu şi mai puternică decît hidroxizii de beriliu sau zinc.

— Singurul hidroxid bine definit al cuprului este $Cu(OH)_2$ — substanţă cu caracter slab amfoter, greu solubilă în apă şi uşor solubilă în acizi tari şi hidroxizi alcalini:



$$Cu(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2[Cu(OH)_4]$$

Deosebit de valoroasă este proprietatea sa de a se dizolva în hidroxid de amoniu, cînd rezultă o ammină complexă denumită *licoarea lui Schweitzer*:



$$Cu(OH)_2 + 4NH_4OH \rightarrow [Cu(NH_3)_4](OH)_2 + 4H_2O$$

Soluţie de culoare albastră, această substanţă dizolvă celuloza, hidroceluloza şi nitroceluloza, găsindu-şi aplicaţii la scară industrială în procesul de preparare a mătăsii artificiale.

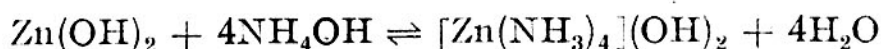
— Hidroxidul de zinc, $Zn(OH)_2$ — precipitat uşor de filtrat, amorf sau cristalin, cu proprietăţi net amfotere, greu solubil în apă, se dizolvă în hidroxizi alcalini, formînd tri- şi tetrahidroxozincaţi, precum şi în amoniac trecînd într-o tetraammină asemănătoare cu a cuprului:



$$Zn(OH)_2 + KOH \rightleftharpoons K[Zn(OH)_3]$$



$$Zn(OH)_2 + 2KOH \rightleftharpoons K_2[Zn(OH)_4]$$



$$Zn(OH)_2 + 4NH_4OH \rightleftharpoons [Zn(NH_3)_4](OH)_2 + 4H_2O$$

De asemenea, este solubil în săruri de amoniu.

Un număr restrîns de metale, printre care se află: aluminiul, galiul, scandiul, ytriul şi aurul generează trihidroxizi amfoteri. Acestora li se adaugă şi cei de yterbiu şi luteţiu din cadrul lantanoidelor.

— Hidroxidul de aluminiu, $Al(OH)_3$ — gel amorf, voluminos sau cristale dimorfe (α şi γ), greu solubil în apă, are proprietăţi net amfotere, fiind solubil în acizi tari şi hidroxizi sau carbonaţi alcalini. Prin solubilizare în hidroxizi alcalini, trece în diaquatetrahidroxoaluminat solubil:



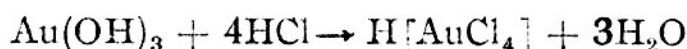
$$Al(OH)_3 + NaOH + 2H_2O \rightleftharpoons Na[Al(OH)_4(H_2O)_2]$$

Reacţia se bucură de mult interes, constituind o etapă importantă a *procedeului Bayer* de preparare pe cale industrială a aluminei.

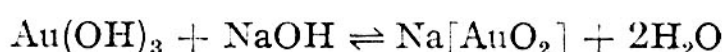
— Hidroxidul de galiu, $Ga(OH)_3$ — gel amorf, amfoter, ale cărui proprietăţi acide sînt mai pronunţate decît cele bazice, este greu solubil în acizi tari şi hidroxizi alcalini, în cazul celor din urmă formînd tetrahidroxocomplecşi de tipul $[Ga(OH)_4]^-$ denumiţi *galaţi*. Spre deosebire de hidroxidul de aluminiu, se poate solubiliza în hidroxid de amoniu.

— Hidroxidul de scandiu, $Sc(OH)_3$, se deosebeşte de omologii săi bazici din grupa III*B*, prin proprietăţi amfotere comparabile cu ale hidroxidului de aluminiu, fiind greu solubil în apă, uşor solubil în acizi tari şi hidroxizi alcalini. Tratat cu hidroxid de sodiu concentrat, trece în $Na_3[Sc(OH)_6]$, iar cu hidroxidul sau carbonatul de amoniu, formează cationi complecşi de tipul $[Sc(NH_3)_6]^{3+}$.

— Hidroxidul de aur, $Au(OH)_3$ — compus amfoter, al cărui caracter acid este mai pronunţat decît cel bazic, greu solubil în apă, se dizolvă în acizi minerali şi hidroxizi alcalini:



$$Au(OH)_3 + 4HCl \rightarrow H[AuCl_4] + 3H_2O$$



$$Au(OH)_3 + NaOH \rightleftharpoons Na[AuO_2] + 2H_2O$$

Aquaoxizi cu caracter amfoter. După cum s-a arătat, majoritatea metalelor din blocurile *p* şi *d*, în stările de oxidare (III) şi (IV), nu formează hidroxizi veritabili, ci aquaoxizi de tip $M_2O_3 \cdot xH_2O$ respectiv $MO_2 \cdot xH_2O$, cu caracter amfoter.

Aquaoxizii de tip $M_2O_3 \cdot xH_2O$ sînt caracteristici pentru: stibiu, crom, mangan, fier, cobalt, tantal şi unele metale platinice (Ru, Rh, Ir) în starea de oxidare (III). Substanţe gelatinoase şi voluminoase cu conţinut variabil de apă, aquaoxizii sînt mai degrabă coloizi care reţin apa prin absorbţie. Greu solubili în apă, ei se dizolvă în acizi tari şi hidroxizi alcalini, iar prin fierbere, unii dintre ei se transformă în oxihidroxizi de tipul MO(OH).

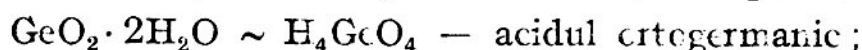
Prin tratarea cu soluţii de hidroxizi alcalini, aquaoxidul de crom, $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$, proaspăt precipitat se transformă în tetra- sau hexahidroxocromiţi de tipul $M^I[Cr(OH)_4]$ sau $M^I_3[Cr(OH)_6]$, destul de nestabili, care prin fierbere sau diluare cu apă reprecipită aquaoxidul.

Reacţiile de precipitare a sărurilor de fier (III) cu hidroxizi alcalini sau de amoniu, cele de hidroliză prin fierbere a soluţiilor apoase de fier (III), precum şi cele de oxidare a soluţiilor de fier (II) în mediu acid conduc întotdeauna la precipitarea aquaoxidului $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ şi nu a trihidroxidului de fier cum se credea eronat în trecut. Acesta, prin solubilizare în hidroxid de stronţiu sau de bariu, trece în hexahidroxoferaţi de tipul $M^I_3[Fe(OH)_6]$.

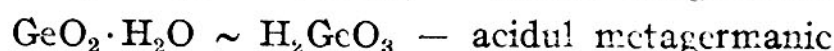
Aquaoxizii amfoteri de ruteniu, rodiu şi iridiu în stare de oxidare (III), proaspăt preparaţi, se prezintă tot sub forma unor geluri cu proprietăţi comune acestei clase, fiind solubili în acizi tari şi hidroxizi alcalini.

Numeroase metale de tip *p* şi *d*, în starea de oxidare (IV), dau naştere la aquaoxizi amfoteri de tip $MO_2 \cdot xH_2O$, unde M = Ge, Sn, Ti, Zr, Hf, V, Re, metalele platinice. Proaspăt precipitaţi şi dioxizii hidrataţi se prezintă sub forma unor precipitate gelatinoase, cu conţinut variabil de apă, solubile în acizi minerali şi hidroxizi alcalini, dintre care unii ca oxoacizi ai metalelor respective. Astfel, deoarece soluţiile apoase ale dio-

xidului de germaniu proaspăt preparat au reacţie slab acidă, multă vreme s-a crezut eronat, că hidraţii acestora ar corespunde unor oxoacizi:

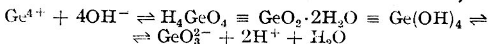


$$GeO_2 \cdot 2H_2O \sim H_4GeO_4 \text{ — acidul ortogermanic;}$$



$$GeO_2 \cdot H_2O \sim H_2GeO_3 \text{ — acidul metagermanic}$$

Conform datelor din literatura mai veche, aquaoxidul de germaniu, $GeO_2 \cdot 2H_2O$, prin dizolvare în apă, ar forma soluţii coloidale analoage cu cele ale gelului de silice, care, avînd caracter amfoter, în funcţie de *p*H-ul soluţiei, ar disocia într-un sens sau altul conform ecuaţiei:



$$Ge^{4+} + 4OH^- \rightleftharpoons H_4GeO_4 \equiv GeO_2 \cdot 2H_2O \equiv Ge(OH)_4 \rightleftharpoons$$
$$\rightleftharpoons GeO_3^{2-} + 2H^+ + H_2O$$

Asemănător, prin tratarea soluţiilor ce conţin săruri de staniu (IV) cu hidroxizi alcalini, se aprecia că rezultă acidul α-stanic (ortostanic), $Sn(OH)_4 \sim SnO_2 \cdot 2H_2O$, care prin încălzire uşoară ar trece în acid β-stanic (metastanic), $(H_2SnO_3)_n \sim (SnO_2 \cdot H_2O)_n$. Conform acestor concepţii şi produşii albi, gelatinoşi, rezultaţi la precipitarea sărurilor de titan (IV) şi zirconiu (IV) cu hidroxizi alcalini ar fi oxoacizii: $TiO_2 \cdot 2H_2O \sim H_4TiO_4$ acidul orto- sau α-titanic; $ZrO_2 \cdot 2H_2O \sim H_4ZrO_4$ acidul orto- sau α-zirconic; care prin fierbere îndelungată ar trece în oxoacizii: H_2TiO_3 meta- sau β-titanic respectiv H_2ZrO_3 meta- sau β-zirconic.

Cercetările fizico-chimice moderne, în special spectrele RMN, au infirmat existenţa în soluţie a acestor oxoacizi de germaniu, staniu, titan şi zirconiu, arătînd că, deoarece toţi atomii de hidrogen sînt legaţi numai de moleculele de apă, aceste produse de reacţie nu sînt altceva decît hidraţi (aquaoxizi), cu un conţinut variabil de molecule de apă.

În mod analog se comportă şi aquaoxizii celorlalte elemente în starea de oxidare (IV). În particular, vanadiul (IV) este reprezentat de un oxihidroxid de tip $VO(OH)_2$ cel mai studiat dintre hidroxizii vanadiului. Se obţine din sărurile de vanadil (IV), prin hidroliză sau prin tratare cu baze, sub formă de precipitat alb-cenuşiu care devine roz la încălzire. Greu solubil în apă, se dizolvă uşor în acizi minerali şi hidroxizi alcalini, cu formare de vanadaţi uşor solubili.

De asemenea, dioxizii hidrataţi ai metalelor platinice, cu excepţia celor de ruteniu şi osmiu, manifestă caracter amfoter, fiind solubili în acizi şi baze. Dealtfel, unii dintre ei au fost descrişi în literatura veche ca tetrahidroxizi: $Rh(OH)_4$, $Ir(OH)_4$, $Pd(OH)_4$ şi $Pt(OH)_4$.

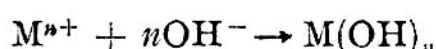
Un caz aparte îl constituie aquaoxidul unui metal în stare de oxidare înaltă (V). Este vorba de aquaoxidul stibiului — $Sb_2O_5 \cdot xH_2O$, obţinut prin hidroliza soluţiilor acide de $SbCl_5$, greu solubil în apă, care înroşeşte hîrtia de turnesol, fiind totuşi un gel amfoter.

Obţinerea hidroxizilor amfoteri. Cu excepţia hidroxidului de aluminiu şi galiu, majoritatea hidroxizilor amfoteri se prepară cu ajutorul unor metode specifice.

Minereuri de hidroxizi amfoteri. Singurul hidroxid metalic amfoter răspîndit în natură este *hidrargilitul*, $[Al(OH)_3]_n$, care conţine amestecuri izomorfe de $Ga(OH)_3$ şi intră în compoziţia bauxitelor, principala materie primă care stă la baza metalurgiei aluminiului şi a numeroase produse ceramice.

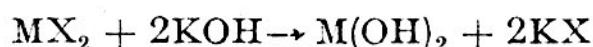
Se cunosc și alte minerale în care aluminiul formează oxihidroxizi (v. oxihidroxizi).

Metode de preparare. Metoda cea mai generală de preparare a hidroxizilor amfoteri constă din precipitarea ionilor metalici, M^{n+}, din soluții ce conțin săruri solubile cu hidroxizi alcalini:



$$M^{n+} + nOH^- \rightarrow M(OH)_n$$

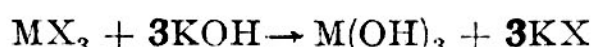
Pe această cale se obțin majoritatea hidroxizilor amfoteri:



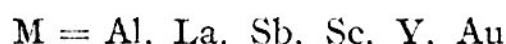
$$MX_2 + 2KOH \rightarrow M(OH)_2 + 2KX$$



M = Be, Ge, Sn, Pb, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Cd



$$MX_3 + 3KOH \rightarrow M(OH)_3 + 3KX$$



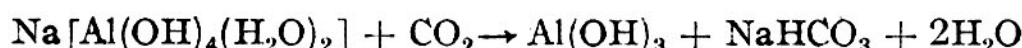
M = Al, La, Sb, Sc, Y, Au

Un caz particular îl constituie obținerea aluminei după *procedeul Bayer.* Mineralul cu conținut apreciabil de aluminiu, *bauxita* AlO(OH), se tratează în autoclave la 244°C, și 33 atmosfere, cu soluții de NaOH 40%:



$$AlO(OH) + NaOH + 3H_2O \rightleftharpoons Na[Al(OH)_4(H_2O)_2]$$

Soluția de hidroxoaluminat de sodiu, după filtrarea nămolului roșu, se diluează cu apă sau se tratează cu un curent de CO_2 pentru precipitarea $Al(OH)_3$:



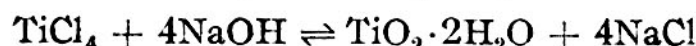
$$Na[Al(OH)_4(H_2O)_2] + CO_2 \rightarrow Al(OH)_3 + NaHCO_3 + 2H_2O$$

După uscare $Al(OH)_3$ se calcinează la 1200°C, transformîndu-se în alumină α-Al_2O_3. Procedeul se aplică la noi în țară, la uzinele de la Oradea și Tulcea.

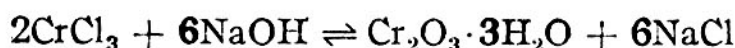
Oxizii hidratați cu caracter amfoter ai metalelor, în stări de oxidare (III—V), se obțin prin hidroliza cu apă sau tratare cu hidroxizi alcalini a sărurilor lor. De exemplu:



$$GeCl_4 + 4H_2O \rightleftharpoons GeO_2 \cdot 2H_2O + 4HCl$$

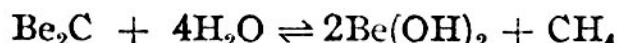


$$TiCl_4 + 4NaOH \rightleftharpoons TiO_2 \cdot 2H_2O + 4NaCl$$

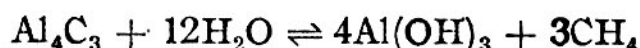


$$2CrCl_3 + 6NaOH \rightleftharpoons Cr_2O_3 \cdot 3H_2O + 6NaCl$$

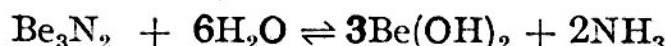
De asemenea, ei se obțin, în cazul beriliului și aluminiului, și prin hidroliza carburilor (Be_2C și Al_4C_3), azoturilor (Be_3N_2, AlN), fosfurilor (Be_3P_2, AlP) și sulfurilor (Al_2S_3) etc. De exemplu:



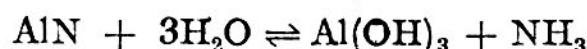
$$Be_2C + 4H_2O \rightleftharpoons 2Be(OH)_2 + CH_4$$



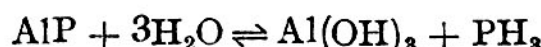
$$Al_4C_3 + 12H_2O \rightleftharpoons 4Al(OH)_3 + 3CH_4$$



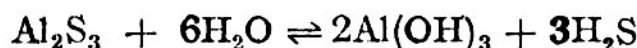
$$Be_3N_2 + 6H_2O \rightleftharpoons 3Be(OH)_2 + 2NH_3$$



$$AlN + 3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3 + NH_3$$



$$AlP + 3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3 + PH_3$$



$$Al_2S_3 + 6H_2O \rightleftharpoons 2Al(OH)_3 + 3H_2S$$

20.3. Oxihidroxizi

Un număr restrîns de metale în starea de oxidare (III), printre care se află Al, Ga, Bi, Sc, Y, La, Lu, Cr, Mn, Fe, Co, Ni și Au, formează compuși intermediari între oxizi și hidroxizi de tip MO(OH), denumiți *oxihidroxizi*. Structural, oxihidroxizii cristalini pot fi clasificați în:

Oxihidroxizi de tip α-MO(OH), din care fac parte α-AlO(OH) — *diasporul* și α-FeO(OH) — *goethita* (limonita). Aceștia cristalizează în rețele rombice, constituite din atomi de oxigen împachetați compact hexagonal, care conțin în unele goluri octaedrice atomi de metal (Al, Fe). Totodată, atomii de oxigen din colțurile MO_6 sînt comuni mai multor octaedre , iar între perechile de atomi de oxigen se află legături de hidrogen. GaO(OH) are structură analoagă cu diasporul.

Oxihidroxizi de tip γ-MO(OH), din care fac parte: γ-AlO(OH) — *boehmita* și γ-FeO(OH) — *lepidocrocita*. Rețelele rombice ale acestor oxihidroxizi sînt constituite din octaedre MO_6 deformate, legate între ele sub formă de lanțuri paralele unite prin muchiile octaedrelor în rețele duble, continue, paralele, astfel încît o grupare OH dintr-un plan corespunde cu gruparea OH din planul următor cu care se află în contact. Aceste rețele plane duble sînt unite prin legături slabe de hidrogen în formă de șiruri continue în zigzag.

Structură de tip manganit — MnO(OH), cu rețea monoclinică înrudită cu diasporul. În cadrul acesteia, manganul este încojurat octaedric și distorsionat de șase atomi de oxigen neechivalenți, dintre care patru atomi de oxigen sînt mai apropiați, iar doi mai îndepărtați. Toți atomii de oxigen sînt uniți prin legături de hidrogen (O—H . . . O).

Structură de tip $HCrO_2$, cu rețea stratificată asemănătoare cu CdI_2 și $Mg(OH)_2$, în care straturile formate din atomi de oxigen împachetați compact se suprapun astfel încît cei dintr-un strat corespunzător cu cei din stratul următor, straturile fiind unite prin legături de hidrogen.

În natură se găsesc o serie de oxihidroxizi de aluminiu, fier și mangan și anume:

Diasporul, α-AlO(OH) — de culoare galben-brun, alb sau violet-deschis, cenușiu-verzui, cu luciu sticlos. La noi în țară se găsește la Pădurea Craiului, Remeț și Munții Pietroasa;

Goethitul sau *limonita*, α-FeO(OH) — de culoare galben-brun. La noi în țară se găsește în munții Poiana Ruscă (Ghelar și Teliuc);

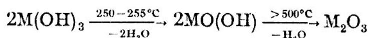
Boehmita, γ-AlO(OH) — de culoare alb-galben;

Lepidocrocitul, γ-FeO(OH) — roșu-închis pînă la negru, apare împreună cu limonita în minereurile de fier.

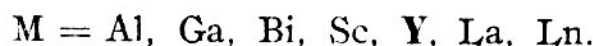
Manganitul, MnO(OH) — negru cu luciu semimetalic, răspîndit la Răzoare.

Diasporul și boehmita, de asemenea, sînt componente ale bauxitelor, avînd importanță în industria aluminiului.

Sintetic, majoritatea oxihidroxizilor se obţin prin deshidratarea trihidroxizilor corespunzători, peste o anumită temperatură rezultînd trioxizi de dimetal :

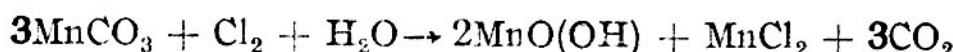


$$2M(OH)_3 \xrightarrow[-2H_2O]{250-255°C} 2MO(OH) \xrightarrow[-H_2O]{>500°C} M_2O_3$$



$$M = Al,\ Ga,\ Bi,\ Sc,\ Y,\ La,\ Ln.$$

Spre deosebire de aceştia, oxihidroxidul de mangan rezultă prin oxidarea unor compuşi ai săi, în starea de oxidare (II), cu clor :



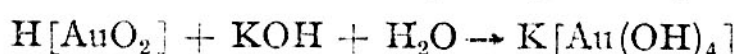
$$3MnCO_3 + Cl_2 + H_2O \rightarrow 2MnO(OH) + MnCl_2 + 3CO_2$$

De asemenea, în cazul nichelului există un oxid hidratat, $Ni_2O_3 \cdot H_2O$, care, de fapt, este un oxihidroxid — NiO(OH). El se obţine prin oxidarea anodică a $Ni(OH)_2$ în mediu alcalin, reacţia pe care se bazează funcţionarea acumulatorului Edison (v. 3.5. *Acumulatoare*). Instabil, el se transformă uşor în $Ni_3O_4 \cdot 2H_2O$, dacă se află în mediu apos, chiar la temperatura camerei.

Prin uscarea $Au(OH)_3$ în vid, pe P_4O_{10}, se obţine $Au_2O_3 \cdot H_2O \sim 2H[AuO_2]$ un oxihidroxid pulverulent cu caracter amfoter, solubil în acizi şi hidroxizi concentraţi :



$$H[AuO_2] + 4HCl \rightarrow H[AuCl_4] + 2H_2O$$

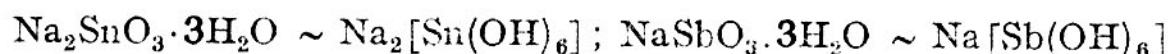


$$H[AuO_2] + KOH + H_2O \rightarrow K[Au(OH)_4]$$

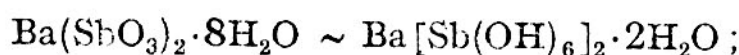
Cu excepţia BiO(OH), MnO(OH) şi NiO(OH) care au caracter bazic, ceilalţi oxihidroxizi sînt amfoteri. Vanadiul (IV) şi molibdenul (V) pot forma şi alte tipuri de oxihidroxizi : $VO(OH)_2$ respectiv $MO(OH)_3$, substanţe amfotere solubile în acizi şi exces de hidroxizi alcalini.

20.4. Hidroxizi complecşi

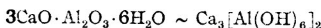
Prin tratarea hidroxizilor, aquaoxizilor sau oxihidroxizilor amfoteri ai metalelor cu soluţii concentrate de hidroxizi alcalini sau prin reacţii în topitură, se obţin hidroxizi complecşi, tetra- sau hexacoordinaţi. Numărul lor este mare şi multă vreme au fost descrişi ca oxosăruri hidratate sau ca oxizi micşti hidrataţi, fiind cu greu recunoscuţi ca hidroxocomplecşi. De exemplu :



$$Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O \sim Na_2[Sn(OH)_6]\ ;\ NaSbO_3 . 3H_2O \sim Na[Sb(OH)_6]$$



$$Ba(SbO_3)_2 \cdot 8H_2O \sim Ba[Sb(OH)_6]_2 \cdot 2H_2O\ ;$$



$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O \sim Ca_3[Al(OH)_6]_2$$

Tetrahidroxocomplecşi. Dihidroxizii amfoteri de beriliu, plumb, cobalt, cupru şi zinc, în exces de hidroxizi alcalini, se transformă în tetrahidroxocomplecşi de tipul $M^I_2[M^{II}(OH)_4]$; M^{II} = Be, Pb, Co, Cu, Zn, care pot fi izolaţi din soluţie prin adăugare de alcool. Dihidroxidul de cadmiu, $Cd(OH)_2$ deşi este o bază de tărie mijlocie, prin tratare cu soluţii concentrate de

hidroxid de sodiu trece într-un compus analog cu cel de zinc: $Na_2[Cd(OH)_4]$ izolabil din mediu alcoolic sub forma unor ace cristaline.

Trihidroxizii, oxihidroxizii sau aquaoxizii corespunzători, amfoteri, de galiu, stibiu, crom și aur, în condiții similare separă, de asemenea, tetrahidroxocomplecși de forma: $M^I[M^{III}(OH)_4]$; M^{III} = Ga, Sb, Cr, Au. În particular, hidroxidul de aluminiu prin dizolvare în hidroxizi alcalini trece în diaquatetrahidroxoaluminat: $M[Al(OH)_4(H_2O)_2]$; M = Na, K. Se menționează că derivații de galiu prezintă caracter reducător.

Hexahidroxocomplecși. Hidroxizii, aquaoxizii sau oxihidroxizii unor metale tranziționaele *d* în starea de oxidare (III), în reacție cu hidroxizii alcalini, se transformă în hexahidroxocomplecși de forma: $M^I_3[M^{III}(OH)_6]$; M^{III} = Cr, Mn, Fe, Co, izolabili din mediu alcoolic. Pe această cale au fost preparați derivații de sodiu și potasiu la crom, mangan, fier și cobalt. Prin tratare cu hidroxizi de stronțiu sau de bariu, compușii amfoteri de aluminiu, crom și fier se transformă în hexahidroxocomplecși de forma: $M^{II}_3[M(OH)_6]_2$; M = Al, Cr, Fe și M^{II} = Sr, Ba. Asemănător reacționează și dihidroxizii de cobalt, zinc și cadmiu, cînd rezultă compuși de forma: $M^{II}_2[M(OH)_6]$; M = Co, Zn, Cd și M^{II} = Sr, Ba. Prin tratare cu hidroxizi alcalini, aquaoxizii de staniu (IV), plumb (IV) și stibiu (V) se transformă în hexahidroxocomplecși de forma: $M^I_2[M(OH)_6]$; M = Sn (IV), Pb(IV), respectiv $M^I[Sb(OH)_6]$.

20.5. Oxoacizi și oxoanioni

Spre deosebire de elementele nemetalice care pot forma oxoacizi izolabili în stare cristalină ($B(OH)_3$, $P(OH)_3$ etc.), metalele din blocurile *p* și *d* nu au această capacitate, deși în literatura veche, produsele de hidroliză ale metalelor din grupele IV–VI*A* și *B* au fost descrise ca oxoacizi (germanic — H_4GeO_4, titanic — H_4TiO_4, zirconic — H_4ZrO_4, niobic — H_3NbO_4 etc.). În prezent este bine stabilit că așa-zișii oxoacizi nu sînt altceva decît aquaoxizi de tip: $MO_2 \cdot xH_2O$; M = Ge, Sn, Ti, Zr, Hf; $M_2O_5 \cdot xH_2O$; M = Sb, Bi, V, Nb, Ta; $MO_3 \cdot xH_2O$; M = Mo, W, care prin tratare cu hidroxizi alcalini se transformă în oxosăruri, corespunzătoare oxoacizilor ipotetici descriși de literatura mai veche (tabelul 20.4). Printre puținii oxoacizi ai metalelor tranziționale *d*, identificați în soluție, dar neizolabili se numără acidul cromic, H_2CrO_4, acidul permanganic, $HMnO_4$ și acidul perrenic, $HReO_4$, precum și acidul pertehnetic, $HTcO_4$, singurul oxoacid de acest gen, izolabil sub formă de cristale roșii higroscopice, rezultați prin tratarea oxizilor corespunzători cu apă:



$$CrO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_2CrO_4$$



$$M_2O_7 + H_2O \rightleftharpoons 2HMO_4\text{; M = Mn, Tc, Re}$$

20.6. Întrebuințări

Hidroxizii metalici sînt materii prime deosebit de valoroase, cu largi aplicații în întreaga economie. Dintre hidroxizii bazici, hidroxidul de sodiu se folosește, pe plan mondial, în cantități enorme, în industria aluminei,

Tabelul 20.4

Principalele oxosăruri conținînd oxoanioni ai unor metale de tip *p* și *d*.

Tipuri de oxoacizi ipotetici sau neizolabili	Tipuri de oxoanioni	Tipuri de oxosăruri	Denumirea oxosărurilor
$H_4M^{IV}O_4 \sim$	GeO_4^{4-}	$M_4^IGeO_4$; $M_2^{II}GeO_4$	Ortogermanați
	TiO_4^{4-}	$M_4^ITiO_4$; $M_2^{II}TiO_4$	Ortotitanați
$M(OH)_4$	ZrO_4^{4-}	$M_4^IZrO_4$; $M_2^{II}ZrO_4$	Ortozirconați
$H_2M^{IV}O_3 \sim$	GeO_3^{2-}	$M_2^IGeO_3$; $M^{II}GeO_3$	Metagermanați
$MO(OH)_2$	TiO_3^{2-}	$M_2^ITiO_3$; $M^{II}TiO_3$	Metatitanați
	ZrO_3^{2-}	$M_2^IZrO_3$; $M^{II}ZrO_3$	Metazirconați
$H_3M^VO_4 \sim$	VO_4^{3-}	$M_3^IVO_4$; $M_3^{II}(VO_4)_2$	Ortovanadați
$MO(OH)_3$	NbO_4^{3-}	$M_3^INbO_4$; $M_3^{II}(NbO_4)_2$	Ortoniobați
	TaO_4^{3-}	$M_3^ITaO_4$;	Ortotantalați
$HM^VO_3 \sim$	VO_3^-	$M_3^IV_3O_9$	Trimetavanadați
$MO_2(OH)$	NbO_3^-	$(M^INbO_3)_n \cdot xH_2O$	Polimetaniobați
	TaO_3^-	$(M^ITaO_3)_n$	Polimetatantalați
$H_4M_2^VO_7 \sim$	$V_2O_7^{4-}$	$M_4^IV_2O_7$;	Pirovanadați
$M_2O_3(OH)_4$	$Nb_2O_7^{4-}$	$M_4^INb_2O_7$;	Pironiobați
	$Ta_2O_7^{4-}$	$M_2^{II}Ta_2O_7$	Pirotantalați
$H_2MO_4 \sim$	CrO_4^{2-}	$M_2^ICrO_4$; $M^{II}CrO_4$	Cromați
$MO_2(OH)_2$	MoO_4^{2-}	$M_2^IMoO_4$; $M^{II}MoO_4$	Molibdați
	WO_4^{2-}	$M_2^IWO_4$; $M^{II}WO_4$	Wolframați
$HMO_4 \sim$	MnO_4^-	M^IMnO_4; $M^{II}(MnO_4)_2$	Permanganați
$MO_3(OH)$	TcO_4^-	M^ITcO_4	Pertehnetați
	ReO_4	M^IReO_4	Perrenați

M^I= Na,K,Rb,Cs,NH_4 etc ; M^{II}= Mg,Cu,Sr,Ba,Pb,Zn etc.

la fabricarea săpunului, hîrtiei, celulozei, mătăsii artificiale, la mercerizare, la fabricarea coloranților și a unor produse farmaceutice, la rafinarea uleiurilor vegetale și minerale, la uscarea gazelor, la prepararea unor compuși organici și anorganici etc.

Hidroxidul de potasiu (potasa caustică), de asemenea, are largi utilizări în fabricarea săpunurilor speciale (moi), a permanganatului de potasiu, la dezagregarea minereurilor de crom, la uscarea gazelor și absorbția CO_2, în acumulatorii alcalini și la sinteza unor compuși din chimia organică și anorganică.

Hidroxidul de calciu (laptele de var) este baza cea mai ieftină care ocupă un loc de prima mărime în industria construcțiilor, în special la prepararea mortarului în amestec cu nisip, la fabricarea carbonatului de

sodiu prin procedeul caustificării, în industria zahărului, în tăbăcărie, la prepararea soluţiilor bordeleze pentru stropirea viilor etc.

Dintre ceilalţi hidroxizi bazici, hidroxidul de litiu se utilizează ca electrolit pentru acumulatoarele cu capacitate mare electrică şi în calitate de revelator fotografic. Hidroxidul de magneziu constituie materia primă pentru obţinerea magneziului metalic şi a carbonatului de magneziu. Totodată el este utilizat în industria sticlei, a unor pietre preţioase artificiale, a unor produse refractare, la prepararea cimentului Sorel, precum şi la rafinarea zahărului ori la limpezirea apelor în cazanele alimentare. Hidroxidul de stronţiu, de asemenea, are unele aplicaţii importante la ameliorarea unor proprietăţi sicative ale uleiurilor utilizate în pictură, ca stabilizator al maselor plastice vinilice şi la rafinarea zahărului. Hidroxidul de bariu, fiind cea mai puternică bază după hidroxizii alcalini este şi un reactiv deosebit de sensibil pentru dioxidul de carbon.

Hidroxizii bazici sau amfoteri greu solubili în apă se constituie ca excelente materii prime care stau la baza preparării prin deshidratare a oxizilor metalici, şi prin reducerea acestora a metalelor respective, precum şi a principalilor compuşi anorganici prin tratare cu acizi, hidroxizi sau carbonaţi alcalini. Dintre hidroxizii amfoteri cel mai important este cel de aluminiu, materie primă pentru obţinerea aluminei (α-Al_2O_3), iar prin electroliză a aluminiului metalic, precum şi pentru prepararea spinelilor. Avînd proprietăţi absorbante, hidroxidul de aluminiu se utilizează în vopsitorie, la prepararea unor lacuri colorate greu solubile, în analiza cromatografică. Proprietăţi absorbante au şi alţi compuşi din această grupă. De exemplu $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$ absoarbe unele gaze (hidrogen, azot), coloranţi şi cationi ai metalelor în starea de oxidare (II), $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ absoarbe H_2S şi arsenul etc.

Un loc important îl ocupă hidroxidul de cupru, materie primă pentru prepararea reactivului cunoscut sub denumirea de *licoarea lui Schweitzer*, utilizat la dizolvarea celulozei, hidrocelulozei şi nitrocelulozei, în procesul de fabricare a mătăsii artificiale.

Unii hidroxizi, oxihidroxizi sau oxizi hidrataţi se folosesc ca pigmenţi anorganici. Acesta este cazul $Cu(OH)_2$ pulverulent, cunoscut sub numele *de albastru de Brême* sau oxihidroxizilor de fier şi crom α-FeO(OH) — *goethită galbenă* şi γ-FeO(OH) — *lepidocrocita* roşie-brună, CrO(OH) — verde. De asemenea, $H_2[Sn(OH)_6]$ are proprietatea să absoarbă unii coloranţi cum ar fi violetul sau roşul de alizarină S, formînd lacuri precum şi hidrosol de aur, cînd rezultă aşa-zisa *purpură a lui Cassius*.

21. Sulfuri metalice

Pe cale directă sau indirectă, sulful, element cu electronegativitate pronunţată (2,5), formează cu metalele, în condiţii bine determinate, numeroase sulfuri şi alţi compuşi derivaţi, în care natura legăturilor M—S este mai covalentă decît a celor M—O, sulfurile prezentînd, în general, caractere metalice mai pronunţate decît oxizii şi o varietate mai mare de compuşi. În opoziţie cu analogia formală ce există între sulfuri şi oxizi, tendinţa de a cristaliza în acelaşi tip de reţea se evidenţiază în puţine cazuri. Printre acestea se află sulfurile ionice ale metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase, care sînt izostructurale cu oxizii corespunzători, cristalizînd în reţele cubice de tip antifluorină, respectiv cubice de tip NaCl:

Reţea cubică (antifluorină):	Li_2O	Na_2O	K_2O	Rb_2O
	Li_2S	Na_2S	K_2S	Rb_2S
Reţea cubică (NaCl):	MgO	CaO	SrO	BaO
	MgS	CaS	SrS	BaS

Astfel de analogii structurale se întîlnesc şi între oxizii şi sulfurile de beriliu şi zinc:

Reţea cubică (blendă):	BeO	ZnO
	BeS	ZnS

La fel, oxidul roşu de mercur şi sulfura roşie de mercur cristalizează în reţele hexagonale în care se găsesc lanţuri elicoidale de

$$\ldots -Hg-E-Hg- \ldots, \text{ unde } E = O,\ S.$$

Comparînd celelalte tipuri de sulfuri şi oxizi, se constată că ele cristalizează în reţele cu totul diferite. Astfel, pe cînd numeroşi trioxizi dimetalici (α-Al_2O_3, α-Ga_2O_3, In_2O_3 etc.) adoptă reţele romboedrice de tip corindon, sulfurile corespunzătoare cristalizează în reţele de tip würtzită (Al_2S_3, β-Ga_2S_3) sau de tip blendă (γ-Ga_2S_3, In_2S_3). La fel, spre deosebire de dioxizii care preferă reţele tetragonale de tip rutil (GeO_2, SnO_2,

TiO_2, VO_2 etc.) sau cubice de tip fluorină (ZrO_2, HfO_2, CrO_2 etc.), disulfurile corespunzătoare prezintă fie rețele tridimensionale de tip pirită (FeS_2, MnS_2, CoS_2, NiS_2 etc.), fie rețele hexagonale stratificate de tip CdI_2 (SnS_2, TiS_2, ZrS_2 etc.), de tip molibdenită (MoS_2, NbS_2 WS_2) etc. Totodată, deosebiri esențiale se observă și între tipurile de oxizi și sulfuri ale unui anumit metal. De exemplu, în cazul fierului disulfura (FeS_2 — *pirita*) nu are un oxid analog, după cum oxidului Fe_3O_4 — *magnetita* nu-i corespunde o sulfură asemănătoare. La fel în cazul plumbului, se cunoaște o singură sulfură PbS, deși plumbul are trei oxizi: PbO, PbO_2 și Pb_3O_4.

Așa cum între oxizi și fluoruri adesea există asemănări structurale, unele sulfuri tind să cristalizeze în aceleași rețele cu clorurile, bromurile sau iodurile metalice. Astfel, disulfurile de staniu, titan, zirconiu și tantal cristalizează în rețele hexagonale, stratificate, de CdI_2, asemănător cu unele dibromuri și diioduri:

Rețele hexagonale de tip CdI_2:	SnS_2	TiS_2	ZrS_2	PtS_2
	$FeBr_2$	$CoBr_2$	ZrI_2	CdI_2

iar cele de niobiu și tantal, în rețele romboedrice stratificate de $CdCl_2$ etc.

Spre deosebire de metalele din grupele principale, care de regulă formează sulfuri stoechiometrice simple, corespunzătoare diferitelor stări de oxidare ale acestor metale, fiind de tip M_2S, MS, M_2S_3, MS_2, M_2S_5, metalele tranziționale, mai ales cele din grupele IV*B* și V*B*, în sistemele M—S prezintă un număr mare de faze intermediare, în special nestoechiometrice (Ti_5S_8, $Zr_{21}S_8$, V_5S_8 etc.), care au mai ales structuri stratificate. De asemenea, au mare tendință de a forma subsulfuri de tipul M_2S (M=Ti, Zr, Hf, Ta), $V_{1+x}S$, $Nb_{1+x}S$, V_3S, Ta_6S etc., la care predomină structurile catenare.

21.1. Structură

Majoritatea sulfurilor metalice stoechiometrice cristalizează în rețele tridimensionale, iar un număr mai restrîns prezintă structuri stratificate sau catenare (tabelul 21.1).

Sulfurile ionice ale metalelor de tip *s*, structural, se aseamănă cu oxizii analogi, posedînd rețele cubice de tip:

— antifluorină, în cazul sulfurilor alcaline constituite din ioni de sulf, S^{2-}, care realizează o împachetare cubică cu fețe centrate și din ioni de metal, M^+, situați în toate golurile tetraedrice;

— clorură de sodiu, în cazul sulfurilor metalelor alcalino-pămîntoase, cu excepția celei de beriliu, BeS, care, întocmai ca sulfurile metalelor din grupa II*B* (ZnS, CdS, HgS — neagră), adoptă o rețea covalentă de tip blendă, în care sulful prezintă o împachetare cubică cu fețe centrate, iar cationii de metal ocupă jumătate din golurile tetraedrice. Sulfurile din grupa zincului fiind dimorfe, pot cristaliza și în rețele de tip würtzită cu coordinare 4 : 4. Se menționează că sulfura de mercur are și o varietate roșie, cinabrul, cu structură hexagonală și simetrie de tip NaCl, distorsionată, alcătuită din lanțuri elicoidale de —Hg—S—Hg—S—, la fel ca în structura oxidului de mercur, hexagonală.

Tabelul 21.1

Clasificarea după structură a celor mai importante sulfuri metalice.

Tipul sulfurii	Structura	Tipul structurii	Coordinarea M:S	Exemple de sulfuri metalice
Structuri cu rețele tridimensionale				
M_2S	Cubică	Antifluorină	4:8	$Li_2S, Na_2S, K_2S, Rb_2S$
	Cubică	Fluorină (CaF_2)	8:4	Cu_2S, Ag_2S
MS	Cubică	NaCl	6:6	MgS, CaS, SrS, BaS, PbS, ZrS, α-MnS, EuS, PuS
	Cubică	Blendă (ZnS)	4:4	BeS, ZnS, CdS, HgS (negru), β-MnS
	Hexagonală	Würtzită (ZnS)	4:4	ZnS, CdS, γ-MnS
	Ortorombică	Simetrie NaCl distorsionată	6:6	GeS, SnS
	Hexagonală	Nichelină (NiAs)	6:6	TiS, VS, NbS, CrS, FeS, CoS, NiS, US
	Hexagonală	WC	6:6	HfS
	Tetragonală	Cooperit	4:4	PtS
M_2S_3	Hexagonală	Würtzită	4:4	Al_2S_3, β-Ga_2S_3
	Cubică	Blendă	4:4	γ-Ga_2S_3, In_2S_3
	Specială	Th_3P_4	8:x	$Ce_2S_3, La_2S_3, Ac_2S_3, Pu_2S_3, Am_2S_3$
MS_2	Cubică	Pirită (FeS_2)	6:6	$MnS_2, FeS_2, CoS_2, NiS_2, RuS_2$ RhS_2 OsS_2
	Rombică	Marcasistă		FeS_2
Structuri cu rețele stratificate				
M_2S	Hexagonală	Anti-CdI_2	3:6	Tl_2S
MS_2	Hexagonală	CdI_2	6:3	$SnS_2, TiS_2, ZrS_2, HfS_2, TaS_2, ReS_2, PtS_2$
	Romboedrică	$CdCl_2$	6:3	NbS_2, TaS_2
	Hexagonală	Molibdenită (MoS_2)	6:3	NbS_2, MoS_2, WS_2
MS_3	Monoclinic			TiS_3, ZrS_3, TaS_3
Structuri cu rețele catenare (în lanțuri)				
M_2S	Ortorombică			Ti_2S, Zr_2S, Ta_2S
MS	Hexagonală	Simetrie NaCl		HgS (roșie)
M_2S_3	Ortorombică			$Sb_2S_3, Bi_2S_3, Th_2S_3, Np_2S_3$

În ceea ce privește sulfurile de tip M_2S din grupa I*B*, se constată că ele prezintă mai multe modificații cristaline. Astfel, sulfura de argint, Ag_2S, poate să apară în patru modificații cristaline, în funcție de temperatura preparării: β-Ag_2S — monoclinică, stabilă la temperatura camerei, α-Ag_2S — cubică centrată (177—180°C), γ-Ag_2S — cubică cu fețe centrate (>600°C) și δ-Ag_2S — tetragonală, stabilă la presiuni ridicate. Cea mai importantă dintre ele, β-Ag_2S, prezintă o coordinare aproximativ liniară, în care jumătate din atomii de argint și de sulf alternează într-un lanț în zigzag —Ag—S—Ag—S—, iar restul sînt coordinați după o simetrie tetraedrică distorsionată.

De asemenea, se menţionează că monosulfura de cupru, CuS, prezintă o reţea hexagonal-stratificată, o reţea unică, deosebit de complicată.

Sulfurile metalelor de tip *p*, în funcţie de starea de oxidare a metalului, cristalizează în următoarele reţele:

— protosulfura de taliu, Tl_2S, din cauza ionului de taliu, Tl^+, relativ voluminos şi cu polarizabilitate mare, adoptă o structură hexagonal-stratificată de tip CdI_2;

— monosulfurile de germaniu (GeS) şi staniu (SnS), parţial covalente, cristalizează în reţea ortorombică cu simetrie de NaCl distorsionată, pe cînd cea de plumb (PbS) are o structură ionică de tip NaCl, asemănătoare cu a elementelor alcalino-pămîntoase;

— sulfurile de tip M_2S_3 ale metalelor din grupa III*A*, în general, cristalizează fie în reţea hexagonală de tip würtzită (Al_2S_3, β-Ga_2S_3), fie în reţea cubică de tip blendă (γ-Ga_2S_3, In_2S_3), trisulfura de ditaliu fiind amorfă. În schimb, sulfurile corespunzătoare de stibiu (Sb_2S_3) şi de bismut (Bi_2S_3) cristalizează în reţele ortorombice constituite din lanţuri duble (benzi) de —M—S—M—;

— disulfura de germaniu (GeS_2) este singura disulfură metalică de tip *p* care are o reţea tridimensională constituită din tetraedre de GeS_4 unite prin vîrfuri. Spre deosebire de aceasta, disulfura de staniu (SnS_2) are o reţea hexagonal-stratificată de tip CdI_2.

Metalele tranziţionale, mai ales cele din grupele IV*B* şi V*B*, au capacitatea de a forma în cadrul sistemului M—S mai multe faze intermediare (tabelul 21.2). Structural, aceastea pot fi clasificate în:

— protosulfuri de tip M_2S de titan, zirconiu şi tantal, care prezintă reţele ortorombice foarte complicate, constituite din lanţuri de antiprisme pentagonale de metal, uşor deformate în direcţia axei *c*;

— majoritatea monosulfurilor de metale tranziţionale *d* cristalizează în reţea hexagonală de tip nichelină (NiAs), care nu se întîlneşte la sulfurile metalelor de tip *s* şi *p*, o reţea asemănătoare cu cea de clorură de sodiu distorsionată şi care face tranziţie între structurile tipice ionice şi cele metalice. Excepţie de la această structură prezintă monosulfura de mangan, care cristalizează în trei forme diferite: α-MnS — cubică (tip NaCl), β-MnS — cubică (tip blendă), γ-MnS — hexagonală (tip würtzită), monosulfura de hafniu (HfS) — hexagonală şi monosulfura de platină (PtS) — tetragonală (tip cooperit (fig. 21.1));

— spre deosebire de trisulfurile dimetalice ale elementelor tranziţionale *f*, care cristalizează fie într-o reţea specială de tip Th_3P_4, fie într-o reţea ortorombică în care sînt prezente structuri în lanţ, cîteva sulfuri de metale tranziţionale *d*, cum sînt Rh_2S_3, Ir_2S_3 şi Mo_2S_3, cristalizează în reţele ortorombice în care metalul este situat în centrul unor octaedre MS_6, care alcătuiesc perechi unite prin feţe comune;

— distanţîndu-se mult de structurile dioxizilor metalici care sînt tridimensionale de tip rutil sau fluorină, disulfurile metalelor tranziţionale cristalizează mai ales într-una din următoarele reţele stratificate:

— diiodură de cadmiu (CdI_2) — hexagonală: TiS_2, ZrS_2 HfS_2, β-TaS_2, ReS_2, PtS_2;

— diclorură de cadmiu ($CdCl_2$) — romboedrică: NbS_2, α-TaS_2;

— molibdenită (MoS_2) — hexagonală: MoS_2, WS_2, TcS_2.

Tabelul 21.2

Structura fazelor intermediare ale sistemelor M-S în cazul metalelor din grupele IV *B* și V *B*.

Grupa IV B			Grupa V B		
Metalul	Faze intermediare	Structura	Metalul	Faze intermediare	Structura
Ti	TiS_3	Monoclinică stratificată	V	V_3S	α,β-Tetragonală
	TiS_2	Hexagonală stratificată		V_5S_4	Tetragonală
	Ti_5S_8, Ti_2S_3, Ti_3S_4, Ti_4S_5, Ti_8S_9	Hexagonală sau romboedrică stratificată		$V_{1+x}S$; $x=0-0,02$	Hexagonală (NiAs)
				VS_x; $1,0<x<1,5$	Hexagonală
				VS	Ortorombică (MnP) peste 727°C trece în hexagonală (NiAs).
	TiS	Hexagonală (NiAs)		V_7S_8	Monoclină stratificată.
	Ti_2S	Ortorombică		V_3S_4–$VS_{1,325}$	Monoclină stratificată deformată
				V_5S_8–$VS_{1,60}$	Monoclină stratificată cu lacune în straturile de atomi de V
				VS_4	În lanțuri conținînd anioni S_2^{2-}
Zr	ZrS_3	Monoclinică stratificată	Nb	$Nb_{1+x}S$; $Nb_{1,1}S$, Nb_2S	Hexagonală (NiAs) stratificată
	ZrS_2	Hexagonală stratificată (CdI_2)		$Nb_{1-x}S$; $x=0-0,15$	Ortorombică în lanțuri în zig-zag; Hexagonală (NiAs)
	Zr_2S_3, Zr_3S_4	Suprastructură tip NaCl		$Nb_{1+x}S_2$: $x=0,31-0,43$; $x=0,15-0,5$	Hexagonală (MoS_2); Romboedrică
	ZrS	Cubică (NaCl)		NbS_2	Hexagonală (MoS_2); Romboedrică
	Zr_2S	Ortorombică		NbS_3	Monoclină stratificată
	$Zr_{21}S_8$, Zr_9S_9			Nb_3S_4	Hexagonală
Hf	HfS_3	Monoclinică stratificată	Ta	Ta_xS: Ta_2S	Ortorombică cu catene de antiprisme
	HfS_2	Hexagonală stratificată (CdI_2)		Ta_6S	Monoclină cu catene de antiprisme
	Hf_2S_3, Hf_3S_4	Suprastructură tip NaCl		$Ta_{1+x}S_2$; $x=0,15-0,30$	Hexagonală sau romboedrică stratificată
	HfS	Hexagonală (WC)		TaS_2	Hexagonală sau romboedrică stratificată
	Hf_2S	Hexagonală		TaS_3	Ortorombică stratificată

Restul disulfurilor au structuri tridimensionale de tip:

— pirită (FeS_2) — cubică cu împachetare de tip NaCl, care cuprinde pe lîngă disulfura de mangan, disulfurile metalelor din grupa VIII*B* (cu excepția PtS_2), precum și CuS_2, ZnS_2, CdS_2 sintetizate la presiuni înalte;

— marcasită (FeS_2) — rombică ce provine de la o împachetare

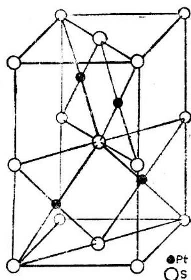


Fig. 21.1. Structura rețelei tetragonale de tip cooperit (PtS).

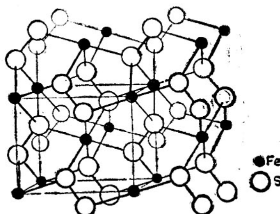


Fig. 21.2. Structura rețelei rombice de tip marcasită (FeS_2).

hexagonală a sulfului, din cauza ionilor S_2^{2-} fiind deformată, în care ionii de fier Fe^{2+} ocupă jumătate din golurile octaedrice (fig. 21.2).

Un număr redus de trisulfuri metalice prezintă rețele stratificate cu structură monoclinică (TiS_3, ZrS_3, HfS_3, NbS_3) sau romboedrică de tip pirită distorsionată (RuS_3, IrS_3).

21.2. Proprietăți fizice

Culoarea. În funcție de natura metalului și de metoda de obținere utilizată, sulfurile metalelor prezintă culori foarte variate. Sulfurile metalelor din blocul *s* sînt alb-incolore în stare pură, cu unele excepții (tabelul 21.3).

Tabelul 21.3

Proprietățile unor sulfuri de metalelor din blocurile *s* și *p*.

Sulfura	Structura (tipul)	Culoarea, caracteristici generale	Punct de topire, °C	Sulfura	Structura (tipul)	Culoarea, caracteristici generale	Punct de topire, °C
Li_2S	Cubică (anti-CaF_2)	Albă-incoloră, d 1,66	975	SnS	Ortorombică (simetrie NaCl)	Cenușiu-neagră d 5,08	882
Na_2S	Cubică (anti-CaF_2)	Albă, galben-roz, incoloră, delicvescentă, d 1,85	1180	PbS	Cubică (NaCl)	Albastră-metalică d 7,5	1114
K_2S	Cubică (anti-CaF_2)	Galbenă-brună, delicvescentă, d 1,80	840	Al_2S_3	Hexagonală (würtzită)	Galbenă, transparentă se descompune în apă d 2,02	1100 1550**
Rb_2S	Cubică (anti-CaF_2)	Incoloră, d 2,91	530*	Ga_2S_3	α,β-Hexagonală (wurtzita) γ-Cubică (blendă)	Galbena alba se descompune în apă, d 3,65	1265
Cs_2S	Cristale	Albă, delicvescentă d 2,61	224	In_2S_3	Cubică (blendă)	Roșie-galbenă, d 4'90	1050 850**
Tl_2S	Tetragonală	Albastră-neagră, d 8,0	443*	Tl_2S_3	Pulbere amorfă	Neagră	260
BeS	Cubică (blenda)	Albă-cenușie, în apă se descompune d 2,76	1300	Sb_2S_3	Ortorombică (catenară)	Galbenă-brună, roșie, neagră, d 4,64	550

*) Se descompune; **) Sublimează.

Metaelel din blocul *p* în stările de oxidare inferioare, în general, formează sulfuri colorate în nuanţe închise, de la brun, cenuşiu, la negru, iar în stările de oxidare superioare sînt viu colorate în galben (Al_2S_3, Ga_2S_3), galben-auriu (SnS_2), galben-portocaliu (Sb_2S_5) sau alb (GeS_2).

Sulfurile metalelor tranziţionale *d*, în stare cristalină, prezintă aspect metalic caracteristic, fiind opace, lucioase, cu reflexe şi culori în general închise, care se intensifică spre negru, cu unele excepţii: TiS_2, FeS_2 — galbene, LaS — aurie, TiS, CoS şi HgS — roşii (tabelul 21.4). În special, intensificarea culorii spre negru creşte odată cu creşterea lui *n* şi cu creşterea numărului de electroni în orbitalii *d* ai metalelor. De asemenea, se observă o diferenţă de culoare şi în funcţie de metoda de sinteză utilizată, în sensul că cele obţinute pe cale umedă (prin precipitare) au culori mai deschise decît cele obţinute pe cale uscată (termică), fiind puternic influenţate de temperatură, de timpul de reacţie, de prezenţa impurităţilor şi de deviaţia de la stoechiometrie. De exemplu, sulfura de mercur (HgS) poate apare în două modificaţii: una neagră obţinută la temperatura camerei şi alta roşie, obţinută la cald.

Tabelul 21.4

Proprietăţile unor sulfuri ale metalelor tranziţionale *d*.

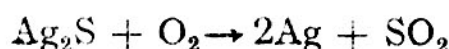
Sulfura	Structura (tipul)	Culoarea, caracteristici generale	Punct de topire, °C	Sulfura	Structura (tipul)	Culoarea, caracteristici generale	Punct de topire, °C
Cu_2S	Cubică (CaF_2)	Neagră, d 5,6	1100	La_2S_3	Cubică	Galbenă-roşie, brună, d 4,99	2100
Ag_2S	Cubică (CaF_2)	Cenuşie-neagră, d 7,32	825ˣ	V_2S_3	Pulbere	Verde-neagră, verzuie, d 4,7	ˣ
Au_2S	Pulbere amorfă	Brună-închis	420ˣ	Cr_2S_3	Pulbere	Brună-neagră, d 3,77	
YS	Pulbere cristalină	Roşie, d 4,51	2040	Au_2S_3	Pulbere amorfă	Brună-neagră, d 8,75	197ˣ
LaS	Cubică (NaCl)	Aurie, d 5,76	1970	TiS_2	Hexagonală (CdI_2)	Galbenă, luciu metalic	
CrS	Hexagonală (NiAs)	Neagră-cenuşie, d 4,1	1550ˣ	ZrS_2	Hexagonală (CdI_2)	Violeta-cenuşie, d 3,87	Greu fuzibilă
MnS	α-Cubică (NaCl) β-Cubică (ZnS) γ-Hexagonală (würtzită)	Verde sau roz, d 3,99	ˣ	VS_2	Pulbere	Neagră	1300ˣ
FeS	Hexagonală (NiAs)	Neagră-brună, d 4,84	1193ˣ	MoS_2	Hexagonală	Neagră-lucioasă, d 4,80	450ˣˣ
CoS	Hexagonală (NiAs)	Roşie-argintie, d 5,43	1116	WS_2	Hexagonală (MoS_2)	Cenuşie-închisă reflexe albastre, d 7,5	ˣ
NiS	Hexagonală (NiAs)	Neagră, d 5,3	797	MnS_2	Cubică (FeS)	Neagră, roşie-brună, d 3,46	170ˣ
CuS	Hexagonală stratificată	Neagră, d 4,6	220ˣ	ReS_2	Hexagonală (CdI_2)	Neagră, d 7,5	ˣ ˣˣ
ZnS	Cubică (blendă) Hexagonală (würtzită)	Incoloră, d 4,1	1850 1185ˣˣ	FeS_2	Cubică (pirită) Rombică (marcasistă)	Galbenă strălucitoare	450ˣ
CdS	Cubică (blendă) Hexagonală (würtzită)	Galbenă-portocalie d 4,82		Tc_2S_7	Pulbere	Brună-închis, oxidabilă în HNO_3, insolubilă în HCl	600ˣ
HgS	Cubică (blendă) Hexagonală (catenară)	Neagră Roşie d 7,73	583,5ˣˣ	Re_2S_7	Pulbere	Brună-neagră, oxidabilă în HNO_3, solubilă în HCl şi sulfuri alcaline	330ˣ
Y_2S_3	Monoclinică	Brună-cenuşie, d 3,87	1900	OsS_4	Precipitat	Brună-închis, solubilă în HNO_3 dil.	

ˣ Se descompune
ˣˣ Sublimează

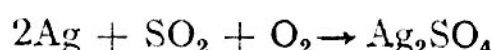
Stabilitatea termică. Sulfurile metalelor alcaline în aer uscat sînt stabile pînă la temperaturi cuprinse între 530—1180°C, cînd se topesc, disociind în ioni de M^+ și S^{2-}. Numai sulfura de cesiu, Cs_2S, se topește la 224°C, după care se aprinde și arde, iar sulfura de litiu, Li_2S, încălzită la 300°C în aer, se oxidează trecînd în sulfat, Li_2SO_4.

Sulfurile metalelor alcalino-pămîntoase au stabilități termice mai mari și puncte de topire mai înalte, care ajung pînă la 2000°C, în cazul sulfurii de magneziu, MgS. La sulfurile metalelor de tip *p*, se remarcă tendința de a sublima la încălzire, așa cum se constată la trisulfurile dimetalice de aluminiu, galiu, stibiu și bismut. În particular, sulfura de aluminiu, Al_2S_3, distilă în vid la 1200°C, această proprietate fiind utilizată la purificarea sa, iar sulfura de galiu, Ga_2S_3, se descompune lent în condiții normale, cu degajare de hidrogen sulfurat.

Sulfurile metalelor nobile au stabilitate redusă la cald. Astfel, sulfurile de argint și aur (Ag_2S, Au_2S, Au_2S_3) încălzite în vid, în jur de 240°C, se descompun în elemente, iar în prezența aerului descompunerea este însoțită de emisie de dioxid de sulf, peste 460°C sulfura de argint putînd trece chiar în sulfat de argint:



$$Ag_2S + O_2 \rightarrow 2Ag + SO_2$$

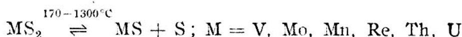


$$2Ag + SO_2 + O_2 \rightarrow Ag_2SO_4$$

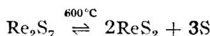
Se menționează faptul că sulfura de argint este sensibilă la acțiunea luminii, în special a radiațiilor UV, care o descompun.

Prin încălzire sulfurile metalelor din grupa zincului sublimează, pe primul loc situîndu-se sulfura de cadmiu (175°C), care, la 440°C se descompune în elemente. Urmează sulfura de mercur (583,5°C) și sulfura de zinc (1185°C).

Sulfurile metalelor tranziționale din grupele III*B*—IV*B* inclusiv lantanoidele, în general, sînt greu fuzibile, avînd temperaturi de topire în jur de 2000°C, cum este cazul sulfurilor: YS, LaS, Y_2S_3, La_2S_3, Sm_2S_3, ZrS_2. Prin încălzire controlată, sulfurile metalelor tranziționale, în stări de oxidare superioare, disociază, trecînd în sulfuri inferioare. De exemplu:

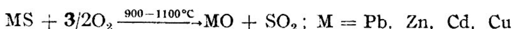


$$MS_2 \overset{170-1300°C}{\rightleftharpoons} MS + S\ ;\ M = V,\ Mo,\ Mn,\ Re,\ Th,\ U$$

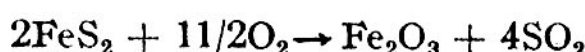


$$Re_2S_7 \overset{600°C}{\rightleftharpoons} 2ReS_2 + 3S$$

Prăjite în aer, practic toate sulfurile metalice se transformă în oxizii corespunzători, cu degajare de dioxid de sulf. De mare interes se bucură reacțiile de prăjire a sulfurilor de metale neferoase și a piritei, care sînt furnizoare importante de dioxid de sulf necesar fabricării acidului sulfuric și de oxizi metalici, materii prime de bază din care se extrag prin reducere metalele respective:



$$MS + 3/2O_2 \xrightarrow{900-1100°C} MO + SO_2\ ;\ M = Pb,\ Zn,\ Cd,\ Cu$$



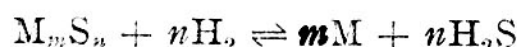
$$2FeS_2 + 11/2O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 4SO_2$$

Dacă oxidarea sulfurilor metalice se face la temperaturi nu prea ridicate şi în exces de oxigen, are loc sulfatizarea lor:



$$MS + 2O_2 \xrightarrow{400-450°C} MSO_4 ; \; M = Cu, \; Zn, \; Pb$$

La încălzire, sub acţiunea hidrogenului molecular, sulfurile metalice se pot reduce mai mult sau mai puţin uşor, în funcţie de stabilitate, pînă la separarea metalului respectiv cu degajare de hidrogen sulfurat:



$$M_mS_n + nH_2 \rightleftharpoons mM + nH_2S$$

Sulfurile unor metale, cum sînt cele de stibiu, bismut şi mercur se reduc pe cale metalotermică, mai ales prin încălzire în amestec cu fier.

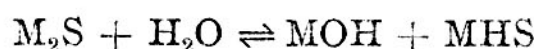
Proprietăţi electrice şi luminescente. Sulfurile metalice în stare solidă, compactă, prezintă o mare varietate de proprietăţi electrice, care trec într-un domeniu foarte larg, de la izolatori (sulfurile metalelor de tip *s*), la semiconductori sau conductori (sulfurile metalelor de tip *p* şi *d*), depinzînd în mod esenţial de natura metalului, de raportul de combinare M : S şi de tipul reţelei cristaline. Astfel, pe cînd monosulfura de titan (TiS) şi disulfura de cobalt (CoS_2) sînt conductori metalici, o serie de monosulfuri (PbS, MnS), trisulfuri dimetalice (Ga_2S_3, Rh_2S_3, Ir_2S_3), disulfuri (TiS_2, MoS_2, FeS_2, NiS_2, RuS_2, OsS_2), trisulfuri (TiS_3, HfS_3, NbS_3) şi altele au proprietăţi semiconductoare, iar disulfura de tantal (TaS_2) prezintă proprietăţi supraconductoare la 0,7 K. În particular, sulfura de argint (Ag_2S) manifestă proprietăţi de semiconductor mixt, în care au mobilitate atît electronii cît şi ionii de argint.

Sub acţiunea radiaţiilor catodice, sulfurile metalelor alcalino-pămîntoase prezintă fluorescenţă albastră (BeS, SrS, BaS) sau roşie (MgS), mai ales în prezenţa activatorilor (Ce, Sm). Dintre sulfurile metalelor din grupa II*B*, se remarcă sulfura de zinc (ZnS), prin proprietăţi luminescente. De asemenea, sulfura de cadmiu (CdS) are bune proprietăţi fluorescente şi luminescente. Se menţionează şi proprietăţile fotoelectrice ale unor trisulfuri dimetalice (Sb_2S_3, Bi_2S_3).

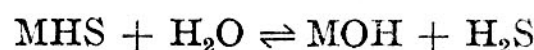
21.3. Proprietăţi chimice

Principalele reacţii caracteristice la care pot participa sulfurile metalice sînt reacţiile de hidroliză cu apa, de descompunere cu acizii minerali tari şi reacţiile de oxido-reducere.

Reacţii de hidroliză în mediu apos. Sulfurile metalelor alcaline, uşor solubile în apă, la dizolvare hidrolizează cu reacţie bazică în două trepte:



$$M_2S + H_2O \rightleftharpoons MOH + MHS$$



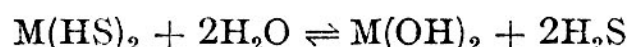
$$MHS + H_2O \rightleftharpoons MOH + H_2S$$

Hidroliza în prima treaptă conduce la formarea de *hidrogenosulfuri* (v. hidrogenosulfuri).

Deși greu solubile în apă, sulfurile metalelor alcalino-pămîntoase în contact cu apa se descompun, cu formare de hidroxid și degajare de hidrogen sulfurat:

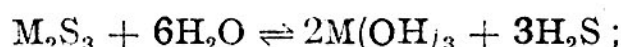


$$2MS + 2H_2O \rightleftharpoons M(OH)_2 + M(HS)_2$$

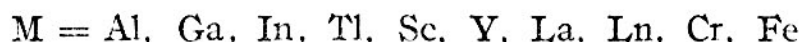


$$M(HS)_2 + 2H_2O \rightleftharpoons M(OH)_2 + 2H_2S$$

O comportare asemănătoare caracterizează și trisulfurile dimetalice din grupele III*A* și *B*, lantanoidele, cromul (III) și fierul (III), motiv pentru care ele nu se pot obține pe cale umedă, ci numai prin reacții în stare solidă, păstrîndu-se în vase închise, în lipsa umidității:

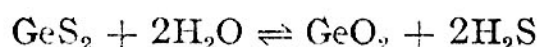


$$M_2S_3 + 6H_2O \rightleftharpoons 2M(OH)_3 + 3H_2S;$$



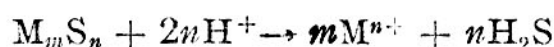
$$M = Al, Ga, In, Tl, Sc, Y, La, Ln, Cr, Fe$$

În cazul elementelor de tip *p*, această proprietate se întîlnește și la disulfurile de germaniu și staniu, cu deosebire că produsele de hidroliză sînt dioxizi hidratați:



$$GeS_2 + 2H_2O \rightleftharpoons GeO_2 + 2H_2S$$

Reacții de descompunere cu acizi minerali tari. Majoritatea sulfurilor metalice, mai ales de tip *s* și *p*, se descompun prin tratare cu acizi minerali tari, cu degajare de hidrogen sulfurat, conform reacției generale:



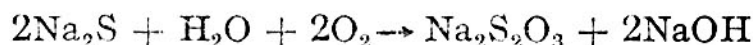
$$M_mS_n + 2nH^+ \rightarrow mM^{n+} + nH_2S$$

Dealtfel, aceasta este o cale simplă de obținere a hidrogenului sulfurat în laborator, cu ajutorul aparatului Kipp, pe baza reacției:



$$FeS + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S$$

Reacții oxido-reducătoare. Datorită caracterului reducător al ionului S^{2-}, sulfurile metalelor pot lua parte la o serie de reacții de oxido-reducere. Așa se explică de ce, lăsînd cristale de sulfuri alcaline în contact cu aerul umed, în urma unor procese de hidroliză și de oxidare, acestea se vor transforma în polisulfuri. În schimb, în soluție apoasă, acestea sînt oxidate de către oxigenul din aer la tiosulfat:



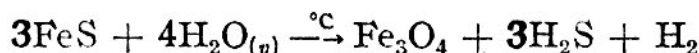
$$2Na_2S + H_2O + 2O_2 \rightarrow Na_2S_2O_3 + 2NaOH$$

La reacții de tip redox poate participa chiar sulfura de fier (II), cînd în mediu apos și în prezența aerului, la cald, se oxidează separînd sulf:



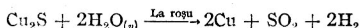
$$2FeS + 3H_2O + 3/2O_2 \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 2S$$

La temperaturi ridicate, cu vaporii de apă, aceasta se transformă în Fe_3O_4 cu degajare de hidrogen sulfurat și hidrogen:



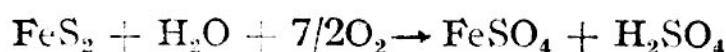
$$3FeS + 4H_2O_{(v)} \xrightarrow{^{\circ}C} Fe_3O_4 + 3H_2S + H_2$$

iar Cu_2S, în condiții asemănătoare, se transformă în cupru și dioxid de sulf:



$$Cu_2S + 2H_2O_{(v)} \xrightarrow{\text{La roșu}} 2Cu + SO_2 + 2H_2$$

În minele în care se exploatează minereuri cu conținut de pirită (FeS_2), în prezență de umiditate și cu oxigenul din aer, au loc reacții de sulfatizare:



$$FeS_2 + H_2O + 7/2O_2 \rightarrow FeSO_4 + H_2SO_4$$

Deosebit de interesante din punct de vedere redox sînt reacțiile de dizolvare a unor sulfuri metalice în acizi minerali oxidanți (HNO_3, H_2SO_4), cînd aceștia sînt reduși la stări de oxidare mult inferioare (NO, SO_2). De exemplu:

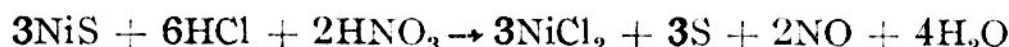


$$3PbS + 8HNO_3 \rightarrow 3PbSO_4 + 8NO + 4H_2O$$



$$PbS + 2H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + SO_2 + S + 2H_2O$$

Pe această cale se solubilizează: CuS, HgS, Ti_2S_3, V_2S_3, Nb_2S_3, Cr_2S_3, GeS_2, TiS_2, CoS_2, PdS_2 etc. În acest context se înscriu și sulfurile care nu se pot solubiliza decît prin tratare cu apă regală, cum sînt: NiS, RhS, PtS, Au_2S_3, CoS_2 etc. De exemplu:

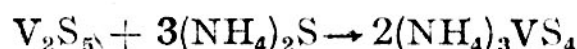


$$3NiS + 6HCl + 2HNO_3 \rightarrow 3NiCl_2 + 3S + 2NO + 4H_2O$$

Reacții cu hidroxizii și sulfurile alcaline. Sulfurile unor metale de tip *p* și *d*, din grupele IV—VI*A* și *B*, au capacitatea de a se dizolva în sulfuri alcaline sau de amoniu, spre a forma tiosăruri (v. tiosăruri). De exemplu:

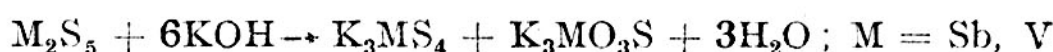


$$GeS_2 + K_2S \rightarrow K_2GeS_3$$



$$V_2S_5 + 3(NH_4)_2S \rightarrow 2(NH_4)_3VS_4$$

Prin tratare cu hidroxizi alcalini, sulfurile acestor elemente se transformă într-un amestec de tiosăruri și oxitiosăruri. De exemplu:



$$M_2S_5 + 6KOH \rightarrow K_3MS_4 + K_3MO_3S + 3H_2O\ ;\ M = Sb,\ V$$

Unele particularități prezintă reacțiile de dizolvare a sulfurilor de staniu și wolfram:

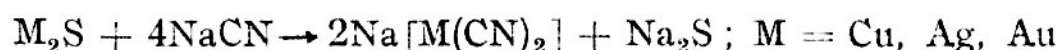


$$3SnS_2 + 6KOH \rightarrow 2K_2SnS_3 + K_2[Sn(OH)_6]$$



$$4WS_3 + 8NaOH \rightarrow 3Na_2WS_4 + Na_2WO_4 + 4H_2O$$

Sulfurile metalelor din grupa cuprului se solubilizează în cianuri alcaline, în urma formării de combinații complexe:



$$M_2S + 4NaCN \rightarrow 2Na[M(CN)_2] + Na_2S\ ;\ M = Cu,\ Ag,\ Au$$

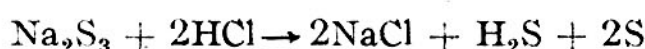
21.4. Polisulfuri

Soluțiile apoase concentrate ale sulfurilor de metale din blocul *s* reacționează cu sulful formînd polisulfuri colorate în galben la portocaliu, de tipul: $M^{I}_{2}S_n$; $n = 1-7$ respectiv $M^{II}S_n$; $n = 2-7$.



Fig. 21.3. Structura catenară a polisulfurii Na_2S_6.

Structura lor este catenară (fig. 21.3), formată din lanţuri de atomi de sulf legaţi covalent în zigzag. Din soluţii apoase ele separă cristalohidraţi de tipul $M^I_2S_n \cdot nH_2O$; $n = 1-8$. Sub acţiunea acizilor minerali se descompun cu separare de sulf şi degajare de hidrogen sulfurat :

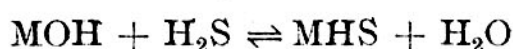


$$Na_2S_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2S + 2S$$

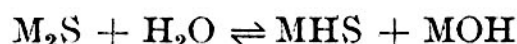
Din punct de vedere chimic au caracter reducător.

21.5. Hidrogenosulfuri (sulfuri acide)

Prin hidroliza parţială a sulfurilor alcaline sau alcalino-pămîntoase, sau prin saturarea hidroxizilor corespunzători cu hidrogen sulfurat se obţin *hidrogenosulfuri* de tipul M^IHS respectiv $M^{II}(HS)_2$:



$$MOH + H_2S \rightleftharpoons MHS + H_2O$$



$$M_2S + H_2O \rightleftharpoons MHS + MOH$$

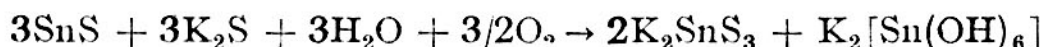
substanţe alb-incolore, uşor solubile în apă, foarte higroscopice. Cele alcalino-pămîntoase nu se pot izola anhidre, ci sub formă de cristalohidraţi (4—6 H_2O). Sărurile alcaline sînt romboedrice (tip calcită), iar prin încălzire devin cubice (NaCl). Numai CsHS prezintă o singură formă α-CsCl.

21.6. Tiosăruri

O proprietate caracteristică a sulfurilor metalelor din grupele IV*A* — V*A*, cu excepţia celor de plumb şi bismut, este aceea de a se solubiliza în sulfuri şi polisulfuri alcaline sau de amoniu, formînd *tiosăruri*. Astfel, disulfura de germaniu şi toate sulfurile staniului (SnS, SnS_2) şi stibiului (Sb_2S_3, Sb_2S_5) se dizolvă în sulfuri alcaline :



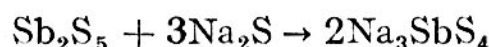
$$MS_2 + K_2S \rightarrow K_2MS_3 \text{ ; } M = Ge, Sn$$



$$3SnS + 3K_2S + 3H_2O + 3/2O_2 \rightarrow 2K_2SnS_3 + K_2[Sn(OH)_6]$$

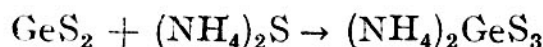


$$Sb_2S_3 + Na_2S \rightarrow 2NaSbS_2$$

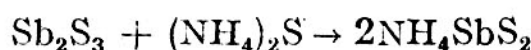


$$Sb_2S_5 + 3Na_2S \rightarrow 2Na_3SbS_4$$

Dintre sulfurile acestor elemente, GeS_2 şi Sb_2S_3 se dizolvă şi în sulfură de amoniu incoloră :



$$GeS_2 + (NH_4)_2S \rightarrow (NH_4)_2GeS_3$$



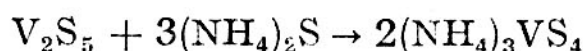
$$Sb_2S_3 + (NH_4)_2S \rightarrow 2NH_4SbS_2$$

iar GeS și SnS se dizolvă bine în polisulfură de amoniu galbenă:



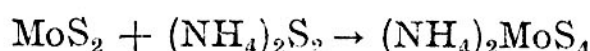
$$MS + (NH_4)_2S_2 \rightarrow (NH_4)_2MS_3 \text{ ; } M = Ge, Sn$$

În mod asemănător se comportă și unele sulfuri ale metalelor tranziționale din grupele $VB-VIB$. Astfel, V_2S_5 se dizolvă în sulfuri și polisulfuri alcaline sau de amoniu, formînd *tiovanadați* de tipul $M_3^IVS_4$. De exemplu:

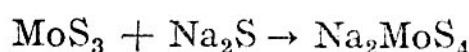


$$V_2S_5 + 3(NH_4)_2S \rightarrow 2(NH_4)_3VS_4$$

Di- și trisulfura de molibden se dizolvă în sulfuri sau polisulfuri alcaline, formînd în ambele cazuri *tiomolibdați* de tipul $M_2^IMoS_4$:

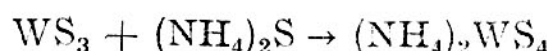


$$MoS_2 + (NH_4)_2S_2 \rightarrow (NH_4)_2MoS_4$$



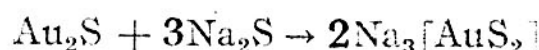
$$MoS_3 + Na_2S \rightarrow Na_2MoS_4$$

La fel se dizolvă trisulfura de wolfram în soluție de sulfură de amoniu, rezultînd *tiowolframat* de amoniu:

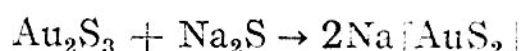


$$WS_3 + (NH_4)_2S \rightarrow (NH_4)_2WS_4$$

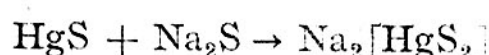
Dintre elementele din grupele IB și IIB numai sulfurile de aur (Au_2S, Au_2S_3) și mercur (HgS) se dizolvă în sulfură alcalină, cu formare de tiosăruri:



$$Au_2S + 3Na_2S \rightarrow 2Na_3[AuS_2]$$



$$Au_2S_3 + Na_2S \rightarrow 2Na[AuS_2]$$



$$HgS + Na_2S \rightarrow Na_2[HgS_2]$$

21.7. Obținerea sulfurilor metalice

Minereuri de sulfuri metalice. Metalele grele (Pb, Sb, Bi, Cu, Ag, Zn, Hg, Fe, Ni etc.) provin din rezervoarele lichid-magmatice, luînd naștere prin segregație magmatică, sau din soluții apoase hidrotermale postmagmatice, în prezența hidrogenului sulfurat formînd sulfuri metalice, care alcătuiesc cca 0,15 % din greutatea scoarței terestre. La noi în țară, principalele minerale sulfuroase se găsesc în zona minieră Baia Mare, Baia-Sprie: Sb_2S_3 — *stibină*, Bi_2S_3 — *bismutină*, ZnS — *blendă*, PbS — *galenă*, Ag_2S — *argentit*, $CuFeS_2$ — *calcopirită*, iar MoS_2 — *molibdenită* se găsește la Băița Bihor și Oravița; HgS — *cinabru* la Valea Dosului—Zlatna, CuS — *covelină* și Cu_2S — *calcozină* la Altîn—Tepe, Cavnic, Deva, Moldova Nouă. Zăcăminte de FeS_2 — *pirită* însoțesc mineralele neferoase în regiunile miniere de la Baia Mare, Brad, Moldova Nouă etc.

Metode de sinteză a sulfurilor metalice. În funcție de comportarea sulfurilor în mediu apos, diferitele metode de sinteză pot fi clasificate în metode de obținere pe cale uscată (termică) și metode pe cale umedă.

Metodele de sinteză pe cale uscată se utilizează, în special, în vederea obținerii sulfurilor instabile în mediu apos, cum sînt cele de beriliu, aluminiu, titan, crom și altele. Ele se bazează pe reacția dintre elemente, pe reacțiile dintre oxizi sau halogenuri metalice cu sulf sau hidrogen sulfurat, pe reducerea termică a sulfaților metalici precum și pe disocierea termică a sulfurilor în stări de oxidare înalte:

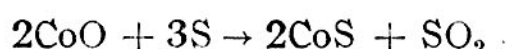
— *sinteza din elemente* este metoda cea mai simplă de obținere a numeroase sulfuri și ea constă din amestecarea pulberilor metalice cu sulf și încălzire la temperaturi care variază în limite relativ largi, în funcție de natura metalului:



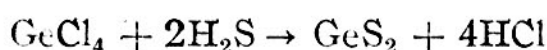
$$mM + nS \rightleftharpoons M_mS_n$$

Spre deosebire de sodiu și potasiu care reacționează exploziv cu sulful și de mercur care se combină în mediul ambiant, aurul este singurul metal care nu reacționează direct cu sulful:

— *tratarea oxizilor sau halogenurilor cu sulf sau hidrogen sulfurat* este o metodă folosită cu succes pentru obținerea sulfurilor într-o stare de oxidare determinată. De exemplu:

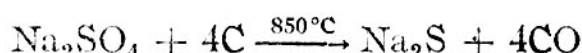


$$2CoO + 3S \rightarrow 2CoS + SO_2$$

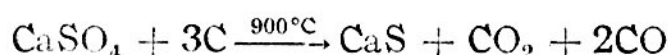


$$GeCl_4 + 2H_2S \rightarrow GeS_2 + 4HCl$$

— *reducerea termică a sulfaților metalici* cu carbon, oxid de carbon, metan sau hidrogen se folosește chiar la scară industrială, pentru prepararea sulfurilor alcaline, alcalino-pămîntoase, de aluminiu ori ale elementelor din grupa scandiului. De exemplu:



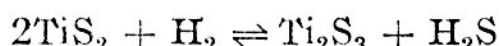
$$Na_2SO_4 + 4C \xrightarrow{850°C} Na_2S + 4CO$$



$$CaSO_4 + 3C \xrightarrow{900°C} CaS + CO_2 + 2CO$$

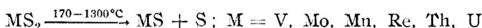
În particular, metoda termică se utilizează și pentru obținerea unor sulfuri în stări de oxidare inferioare, plecînd de la sulfuri superioare. Principial, acestea constau din:

— *reducerea sulfurilor superioare* în atmosferă de hidrogen la temperaturi controlate. De exemplu:

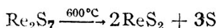


$$2TiS_2 + H_2 \rightleftharpoons Ti_2S_3 + H_2S$$

— *disocierea termică a sulfurilor superioare*, la temperaturi bine determinate, de exemplu:

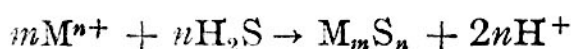


$$MS_2 \xrightarrow{170-1300°C} MS + S; \; M = V, Mo, Mn, Re, Th, U$$



$$Re_2S_7 \xrightarrow{600°C} 2ReS_2 + 3S$$

Metode de sinteză pe cale umedă. Sulfurile metalelor grele, practic insolubile în apă, se obțin prin precipitare cu hidrogen sulfurat în mediu acid, a ionilor metalici din soluții apoase, conform ecuației generale:



$$mM^{n+} + nH_2S \rightarrow M_mS_n + 2nH^+$$

Pe această cale se prepară numeroase sulfuri metalice (SnS, PbS, CuS, HgS).

Sulfurile solubile în mediu slab acid se obţin prin precipitare cu sulfură de amoniu în mediu bazic. De exemplu:



$$MCl_2 + (NH_4)_2S \rightarrow MS + 2NH_4Cl\,;\ M = Mn,\ Fe,\ Co,\ Ni$$

21.8. Întrebuinţări

Sulfurile naturale (FeS_2, PbS, ZnS, CuS etc.) au o dublă importanţă pentru economie, deoarece prin prăjire se transformă în dioxid de sulf, materie primă pentru sinteza acidului sulfuric şi în oxizi, de asemenea materii prime din care se extrag metalele corespunzătoare. Sulfura de sodiu precum şi sulfurile de calciu şi de bariu se folosesc ca reducători în chimie şi depilatori în tăbăcărie şi cosmetică.

Unele sulfuri metalice se folosesc cu succes în calitate de pigmenţi minerali. Astfel SnS_2 se constituie ca un excelent pigment auriu care se utilizează în pictură în locul aurului, în lucrările de mozaic, la poleirea lemnului, a gipsului şi altele, deoarece este stabil în aer şi la acţiunea hidrogenului sulfurat. Sulfura de cadmiu este un bun pigment galben (galbenul de cadmiu), utilizat în vopselele de ulei, la colorarea săpunurilor, a sticlei, maselor plastice şi altele. În amestec cu sulfatul de bariu se obţine un pigment denumit *litopon de cadmiu*. Denumirea vine de la un amestec similar, dar cu sulfură de zinc, cînd rezultă un pigment alb utilizat în vopselele de ulei (litopon). Sulfura roşie de mercur, un alt pigment mineral foarte apreciat, este cunoscută sub numele de *roşu chinezesc* sau *vermillon*.

Sulfurile de ytriu, lantan şi lantanoide se utilizează ca materiale refractare (creuzete etc). Numeroase sulfuri ale metalelor grele se utilizează ca semiconductori.

Sulfurile de zinc şi de cadmiu şi-au găsit multiple aplicaţii la construcţia unor dispozitive fotoelectrice, disulfura de molibden se utilizează ca detector de înaltă frecvenţă, redresor şi tranzistor, iar disulfurile de zirconiu şi hafniu, ca semiconductori de tip *n*. Sulfurile de mangan (MnS, MnS_2) se folosesc ca semiconductori paramagnetici, iar la temperaturi scăzute ca semiconductori antiferomagnetici. Disulfura de tantal se utilizează ca supraconductor. Sulfura de zinc este larg utilizată la acoperirea ecranelor pentru raze X, pentru raze catodice şi α, pentru ecrane TV etc., la confecţionarea de hîrtii, vopsele şi articole ceramice luminescente. În amestec cu CdS dă fluorescenţă sau fosforescenţă galbenă la roşie. Cristalele de Sb_2S_3 şi Bi_2S_3 se folosesc la confecţionarea celulelor fotoelectrice şi a fotorezistenţelor.

Unele sulfuri metalice se utilizează în calitate de catalizatori. Astfel ReS_2 catalizează dehidrogenarea alcoolilor. Re_2S_7 are remarcabile proprietăţi catalitice în procesele de hidrogenare a substanţelor organice, fiind mai activ decît sulfurile de Mo şi Co şi catalizează reducerea NO la N_2O, la 100°C. CoS catalizează oxidarea hidrogenului sulfurat în aer sau vapori

de apă, hidrogenarea fenolilor, prepararea tiofenolilor etc. De asemenea, NiS și AgS sînt catalizatori importanți în multe reacții chimice.

Sb_2S_3 se folosește în industria chibriturilor și la vulcanizarea cauciucului, iar Sb_2S_5 în compoziția unor preparate în medicina veterinară și, de asemenea, la vulcanizarea cauciucului. Disulfura de molibden se utilizează cu mare succes ca lubrifiant în uleiuri și unsori, iar în amestec cu silicon, ca lubrifiant pentru temperaturi înalte (~400°C).

Deoarece sulfurile metalelor neferoase (Cu, Zn, Pb) sînt însoțite aproape frecvent de metale rare disperse (Ge, In, Tl), ele constitue surse importante pentru extracția acestora (fig. 21.4).

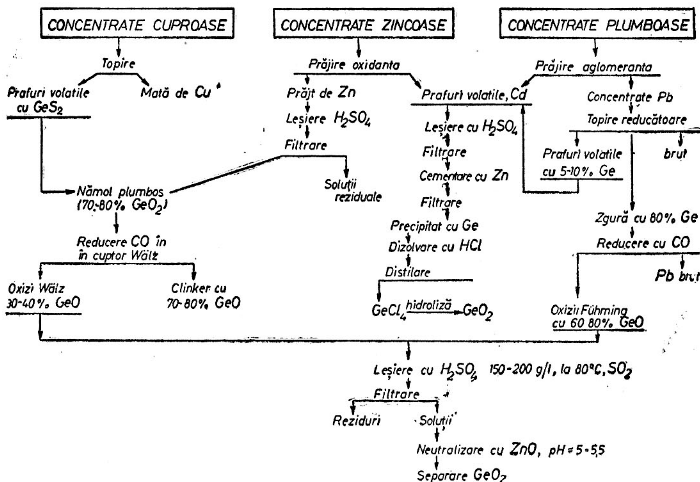


Fig. 21.4. Schema tehnologiilor de extracție a germaniului din unele concentrate neferoase.

22. Halogenuri metalice

Combinații ale metalelor cu cele mai electronegative elemente, halogenurile metalice obișnuite sînt de tipul MX_n, unde $n = 1 \ldots 8$. Comparativ cu restul compușilor pe care îi poate forma un metal dat, ele manifestă cel mai pronunțat caracter ionic.

La metalele din blocul *s*, se cunosc seriile complete de halogenuri corespunzătoare stărilor de oxidare caracteristice. În cazul metalelor plurivalente din blocul *p*, se observă că pe cînd în stările de oxidare inferioare, cu mici excepții, s-au sintetizat compușii cu toate speciile de halogeni, în stările de oxidare înalte, la unele dintre ele s-au obținut doar compușii cu halogenii ușori, bismutul generînd numai pentafluorura, BiF_5 (tabelul 22.1)

Metalele tranziționale din grupele IV*B*—VII*B*, în general, formează seriile complete de di- și trihalogenuri, cu unele excepții la mangan și tehnețiu, la vanadiu, niobiu, molibden și wolfram în starea de oxidare (II), la reniu (III), ai căror compuși sînt veritabili clusteri (v. clusterii). Ele-

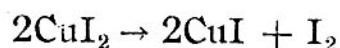
Tabelul 22.1

Halogenuri de tip MX_n ale metalelor din blocurile *s* și *p* și unele proprietăți ale lor.

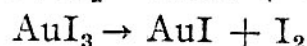
n	IA	n	IIA	n	IIIA	n	IVA	n	VA
	F Cl Br I		F Cl Br I		F Cl Br I		F Cl Br I		F Cl Br I
	Li		Be		Al		Ge		Sb
1	i i^{*} i^{*} i^{*}	2	i^{*} i^{*} i^{v} i^{*}	3	i^{v} i^{*v} i^{*} i^{*}	4	i^{*} i^{v} a g	5	i^{*} g^{v} – b
	Na		Mg		Ga	2	a^{*} a i g	3	i^{*v} i^{*v} i^{*} r^{v}
1	i i i i	2	i i^{*} i^{*} i^{*}	3	a i^{*v} i^{*} ig		Sn		Bi
	K		Ca		In	4	a^{*} i i g	5	a
1	i i^{*} i i	2	i i^{*} i^{*} i^{*}	3	i a^{*v} g^{*} g	2	a a^{*}a g^{*}p	3	c a^{*v} g^{*v} b^{v}
	Rb		Sr	1	– p r rb		Pb	2	– n b r
1	i^{*} i i i	2	i i i^{*} i^{*}		Tl	4	g g	1	– x
	Cs		Ba	3	a^{*} i^{*} g^{*} bn	2	a a a ga		
1	i i i i	2	i i i i	1	i a g r				

*) Higroscopice sau delicvescente; v) volatile; culoarea: a-alb; b-brun; bn-brun-negru; g-galben; ga-galben-auriu; i-incolor; n-negru; p-portocaliu; r-roșu; rb-roșu-brun

mentele triadelor din grupa VIII*B*, de asemenea, au capacitatea de a forma dihalogenuri, iar în cazul fierului şi a majorităţii elementelor platinice şi unele trihalogenuri (tabelul 22.2). În stările de oxidare înalte, metalele din blocul *d* generează mai uşor fluoruri decît restul halogenurilor, acestea fiind adesea singurele combinaţii halogenate ale stărilor de oxidare superioare, corespunzătoare cu numărul grupei din care face parte metalul dat (VF_5, MoF_6, ReF_7, OsF_8). În schimb, cuprul (II) şi aurul (III) în combinaţii cu halogenul cel mai greu, iodul, nu pot realiza decît compuşi în starea de oxidare (I):



$$2CuI_2 \rightarrow 2CuI + I_2$$



$$AuI_3 \rightarrow AuI + I_2$$

Cele mai reprezentative halogenuri ale lantanoidelor corespund stării de oxidare (III), cu mici excepţii, cînd unele dintre ele pot genera şi dihalogenuri (SmX_2, EuX_2, YbX_2) sau tetrahalogenuri (CeF_4, TbF_4, PrF_4). La fel se comportă şi actinoidele, în cadrul cărora primele elemente cuprinse între toriu şi americiu, pe lîngă trihalogenuri, formează compuşi chiar mai reprezentativi în stări de oxidare (IV—VI) (v. metalele tranziţionale *f*).

Aşa cum oxigenul stabilizează ionii metalici în stările de oxidare înalte (OsO_4, RuO_4) şi fluorul are această capacitate (ReF_7, OsF_8), uneori stabilizînd chiar stări de oxidare superioare celor obşnuite ale metalelor, dar relativ joase, cum sînt CoF_3, AgF_2 etc. Dealtfel, fluorurile se deosebesc mult de celelalte halogenuri metalice, mai ales structural, cristalizînd în reţele ionice tridimensionale, chiar în cazul elementelor din grupa aluminiului (AlF_3, GaF_3), la care predomină structurile moleculare (M_2X_6).

Diferenţe esenţiale se înregistrează şi, în general, faţă de dicloruri, dibromuri şi diioduri, care, spre deosebire de difluoruri, prezintă mai ales structuri stratificate sau catenare. Toate aceste comportări se datoresc, în principal, ionului F^- cu volum ionic foarte mic, capabil să genereze fluoruri cu energii de reţea şi călduri de formare mai mari decît a celorlalte halogenuri.

În general, capacitatea metalelor de a forma halogenuri este determinată de sarcina şi raza ionilor, de afinitatea pentru electroni, de configuraţia ionică, de puterea polarizantă şi de polarizabilitatea ionilor. Din cauza polarizării mutuale a ionilor din reţea, legătura M—X, chiar în cazul halogenurilor alcaline, nu este o legătură ionică pură, ci capătă un caracter parţial covalent. Pentru un cation dat, caracterul ionic al legăturii M—X scade de la fluorură la iodură, pe măsură ce polarizaţia creşte. Din contră, pentru un anion dat, acestea variază în sens invers, respectiv caracterul ionic al legăturilor creşte de la halogenura de litiu la cea de cesiu. Cu alte cuvinte, iodura de cesiu este halogenura alcalină care prezintă cele mai puternice fenomene de polarizare, iar fluorura de cesiu, halogenura cu cel mai mare grad de ionicitate al legăturii.

Spre deosebire de metalele din blocul *s* care formează halogenuri cu legături esenţial ionice, în afara celor de beriliu, marea majoritate a metalelor din blocul *p* generează, cu unele excepţii (AlF_3, TlX), halogenuri cu caracter predominant covalent. Printre compuşii covalenţi se evidenţiază dimerii de tip M_2X_6 în stare solidă, ca de exemplu Al_2Br_6, combinaţii deficiente în electroni, posedînd legături σ-delocalizate, tricentrice, polielectronice. La elementele din grupele următoare, caracterul co-

Halogenuri de tip MX_n ale metalelor tranziţionale *d* şi unele proprietăţi ale lor.

n	F Cl Br I	F Cl Br I	F Cl Br I	F Cl Br I	F Cl Br I	F Cl Br I	F Cl Br I	F Cl Br I	F Cl Br I	F Cl Br I	n
	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	
5			a	r							
4		^{o}a* g g r	v* rb x	b^v g	b b						
3	a a a* a	vi vi^o ab* vi	gv rz n bn*	v rz* v^o n	r	v r* r^o b	b		a g n –	i a^o i i	2
2		n bn* n n*	ab v* gb vi	v ^{o}a* a rb*	rz rz* rz* rz*	a i^o g g	r ab* v* n*	v^o g^o b* c^o	r i g* i		1
	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	
6				i	v	x	x				
5			i^o g r* g	v n^o	g	v	x				
4		i a^o a^o g^o	n b b c	– b* n* –	r	x b	rb^o	x			
3	a a a* a*	n n n n	ab n^o n^o n	rz r v		– b n n	r br b n	n	bn	a ^{o}i* i^o i	2
2		n n n n	Clusteri	Clusteri		– b	– b	b r* rb r	i a g g		1
	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	
8						g					
7					g						
6				i ab n –	g v	g	g	r			
5			^{o}i* ^{o}g* g^o b^o	g v* br* –	v n^o a^o –	x	x	x			
4		i a^o i^o g^o	– v b c	b* c* – n	ab n r n*	b rb x –		g b b b	g p b –		3
3	a a* a a	– ab – x	a a a –		Clusteri	– b* x x	x v v v			i i^o i g	2
2		– n	Clusteri	Clusteri	x – – n	– b* – v		gv v b n	– g g g	g a^o i g^o	1

*) Higroscopice sau delicvescente; culoarea: a-alb; ab-albastru; b-brun; br-brun-roşu; c-cenuşiu; g-galben; i-incolor; n-negru; p-portocaliu; v-verde; vi-violet; r-roşu; rz-roz; o-volatil.

valent este mai pronunţat la compuşii în stările de oxidare superioare (IV, V). Metalele tranziţionale, de asemenea, formează halogenuri cu caracter pronunţat covalent în stările de oxidare înalte, această tendinţă observîndu-se deja începînd cu tetrahalogenurile. Dealtfel, în aceste stări de oxidare, ionii se stabilizează, aproape exclusiv, prin generarea de fluoruri (ReF_7, OsF_8).

22.1. Structurile halogenurilor metalice

Structural, halogenurile metalice se pot clasifica în: halogenuri cu reţele tridimensionale, halogenuri cu reţele stratificate, halogenuri cu structuri în lanţ şi halogenuri moleculare.

Halogenuri cu reţele tridimensionale. Majoritatea halogenurilor cu caracter predominant ionic de tip MX_n, unde $n = 1 \ldots 3$, cristalizează în reţele tridimensionale, în care ionul metalic M^{n+} realizează numere de coordinaţie relativ mari, cum sînt cele cubice (de tip NaCl, CsCl, CaF_2, blendă, ReO_3), tetragonale (de tip rutil), hexagonale (de tip PdF_3, LaF_3, UCl_3) şi altele (tabelul 22.3).

Aproape toate halogenurile metalelor alcaline şi cele de argint (I) prezintă reţele cubice de tip NaCl (v. fig. 6.5) cu coordinaţie 6 : 6, iar restul monohalogenurilor, cum sînt cele de ceşiu (CsCl, CsBr, CsI) şi taliu (TlCl, TlBr), adoptă structuri mai dense, de tip CsCl (v. fig. 6.4), cu coordinaţie 8 : 8.

Dihalogenurile metalelor se caracterizează printr-o varietate structurală mai mare decît monohalogenurile. Dintre ele, numai o parte, în special difluorurile, cristalizează în structuri tridimensionale, în rest avînd structuri stratificate. În funcţie de volumul ionului metalic, difluorurile adoptă una din următoarele structuri:

— reţea cubică de tip fluorină (v. fig. 6.6), în cazul ionilor metalici voluminoşi (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+});

— reţea pătratică de tip rutil (v. fig. 6.7), în cazul ionilor metalici mai puţin voluminoşi (Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Pd^{2+}). În particular, unele difluoruri (CrF_2, FeF_2, CuF_2) au structuri de rutil deformat. Se menţionează că unele difluoruri cu structură de tip rutil sînt izostructurale cu anumiţi dioxizi:

MgF_2	MnF_2	FeF_2	CoF_2	NiF_2	PdF_2	ZnF_2
GeO_2	SnO_2	TiO_2	MnO_2	RuO_2	OsO_2	IrO_2

Difluorura de beriliu, BeF_2, constituie o excepţie, prezentînd o structură asemănătoare dioxidului de siliciu (β-cristobalit şi α-cuarţ), datorită faptului că raportul razelor $Be^{2+}/F^- \sim 0,3$, este asemănător cu al dioxidului de siliciu.

Un număr restrîns de dihalogenuri de stronţiu, bariu, staniu şi plumb ($SrBr_2$, $BaCl_2$, $BaBr_2$, BaI_2, α-PbF_2, $PbCl_2$, $SnCl_2$, $SnBr_2$) cristalizează în reţele rombice de tip $PbCl_2$, în care ionul de metal este înconjurat de 9 ioni de halogen (fig. 22.1).

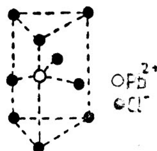


Fig. 22.1. Structura reţelei rombice de $PbCl_2$.

Tabelul 22.3

Halogenuri metalice cu structură tridimensională.

Tipul halogenurii	Sistemul cristalin	Numele structurii	NC M:X	Halogenuri ale metalelor de tip s și p	Halogenuri ale metalelor tranziționale
MX	Cubic	NaCl	6:6	LiF, LiCl, LiBr, LiI, NaF, NaCl, NaBr, NaI, KF, KCl, KBr, KI, RbF, RbCl, RbBr, RbI, CsF	AgF, AgCl, AgBr
	Cubic	CsCl	8:8	α-RbCl, CsCl, CsBr, CsI, TlCl, TlBr, β-TlI	
	Cubic	ZnS-blendă			CuF, CuCl, CuBr, CuI
MX_2	Cubic	CaF_2-fluorină	8:4	CaF_2, SrF_2, BaF_2, β-$PbCl_2$	CdF_2, HgF_2
	Rombic	$PbCl_2$	9:4	$SrBr_2$, $BaCl_2$, $BaBr_2$, BaI_2, α-PbF_2, $PbCl_2$, $SnCl_2$, $SnBr_2$	$EuCl_2$, $SmCl_2$
	Tetragonal	TiO_2-rutil	6:3	MgF_2	MnF_2, FeF_2, CoF_2, NiF_2, ZnF_2, PdF_2
	Tetragonal	TiO_2-distorsionat	6:3	$CaCl_2$, $CaBr_2$, $SrCl_2$	CrF_2, FeF_2, CuF_2, $CuCl_2$, $CuBr_2$
MX_3	Hexagonal compact	PdF_3			PdF_3, RhF_3, IrF_3, RuF_3
	Cubic	ReO_3	6:2		MoF_3, TaF_3, NbF_3, ScF_3
	Intermediar	PdF_3/ReO_3		AlF_3	MnF_3, TiF_3, VF_3, CrF_3, FeF_3, CoF_3
	Hexagonal	LaF_3	5(+6)		LaF_3, CeF_3, NdF_3, SmF_3, EuF_3, AcF_3, UF_3, NpF_3, PuF_3, AmF_3
	Ortorombic	YF_3	8(+1)	BiF_3	YF_3, SmF_3, EuF_3, GdF_3, TbF_3, DyF_3, HoF_3, ErF_3, TmF_3, YbF_3, LuF_3, BkF_3, CfF_3
	Hexagonal	UCl_3	9:y		$LaCl_3$, $LaBr_3$, $CeCl_3$, $CeBr_3$, $PrCl_3$, $PrBr_3$, $NdCl_3$, $PmCl_3$, $SmCl_3$, $EuCl_3$, $GdCl_3$, $AcCl_3$, $AcBr_3$, UCl_3, UBr_3, $NpCl_3$, α-$NpBr_3$, $PuCl_3$, $AmCl_3$, $BkBr_3$

Trihalogenurile metalelor prezintă, de asemenea, o mare varietate de tipuri structurale, care, în mare, pot fi clasificate în rețele tridimensionale, adoptate mai ales de trifluoruri și rețele stratificate, caracteristice celorlalte trihalogenuri. Principalele structuri tridimensionale sînt:

— rețea cubică de tip ReO_3 (v. fig. 6.8), în care metalul este coordinat octaedric (ScF_3, NbF_3, TaF_3, MoF_3);

— rețea hexagonală de tip LaF_3, o structură de tranziție între o rețea cu coordinație 5 a ionului metalic, spre una cu coordinație mai mare (9), adoptată de trifluorurile de lantanoide și actinoide. Triclorurile și tribro-

nurile metalelor din blocul *f* cristalizează, de asemenea, într-o rețea hexagonală dar de tip UCl_3, în care metalul are o coordinație mare (9);

— rețea hexagonal-compactă de tip PdF_3 cu coordinare octaedrică a metalului, în cazul unor trifluoruri de metale platinice (PdF_3, RhF_3, RuF_3, IrF_3);

— rețea în care împachetarea ionilor de F^- este intermediară între cea cubică de tip ReO_3 și cea hexagonală de tip PdF_3 cu coordinare octaedrică a metalului; este caracteristică trifluorurilor unor metale *3d*, cuprinse între titan și cobalt;

— rețea ortorombică de tip YF_3 cu coordinare 8(+1) a metalului, în cadrul căreia un ion de fluor se găsește la o distanță mai mare decît ceilalți opt, rețea adoptată de trifluorura de bismut și de unele trifluoruri ale metalelor din blocul *f*.

Halogenuri cu rețele stratificate. Un număr relativ mare de dicloruri și dibromuri metalice cristalizează în două tipuri principale de rețele stratificate, cu legături van der Waals între straturi (tabelul 22.4):

— rețea hexagonală de tip CdI_2 (v. fig. 6.24), adoptată de o serie de dicloruri ($TiCl_2$, VCl_2), dibromuri ($MgBr_2$, $SrBr_2$, $FeBr_2$, $CoBr_2$, $NiBr_2$, $CdBr_2$) și diioduri (MgI_2, CaI_2, GeI_2, PbI_2, TiI_2, MnI_2, FeI_2, CoI_2, ZnI_2, CdI_2);

— rețea romboedrică de tip $CdCl_2$ (v. fig. 6.25), adoptată de unele dicloruri ($MgCl_2$, $FeCl_2$, $NiCl_2$, $CdCl_2$), de dibromura de zinc și de diiodura de nichel.

Un caz interesant îl prezintă dibromura și diiodura de mercur, care cristalizează în rețele stratificate. Dibromura de mercur formează o rețea rombică stratificată, asemănătoare brucitei (v. fig. 6.28), puțin deformată, în care fiecare atom de metal este înconjurat octaedric de șase atomi de brom. Diiodura de mercur are o rețea tetragonală, stratificată, în care atomii

Tabelul 22.4

Halogenuri metalice cu structură stratificată.

Tipul halogenurii	Sistemul cristalin	Numele structurii	NC M:X	Halogenuri ale metalelor de tip s și p	Halogenuri ale metalelor tranziționale
MX_2	Hexagonal	CdI_2	6:3	$SrBr_2$, $MgBr_2$, MgI_2, CaI_2, GeI_2, PbI_2	YI_2, $TiCl_2$, TiI_2, VCl_2, MnI_2, FeI_2, CoI_2, $FeBr_2$, $NiBr_2$, ZnI_2, $CdBr_2$, CdI_2, $CoBr_2$
	Romboedric	$CdCl_2$	6:3	$MgCl_2$	$FeCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, NiI_2, $ZnBr_2$, $CdCl_2$
	Rombică	$HgBr_2$	6		$HgBr_2$
	Pătratică	HgI_2	4		HgI_2-strate de tetraedre HgI_4
MX_3	Romboedric	BiI_3	6:2	BiI_3, SbI_3	$ScCl_3$, $TiCl_3$, VCl_3, $TiBr_3$
	Romboedric distorsionat	$CrCl_3$	6:2	$AlCl_3$, $InCl_3$, $TlCl_3$	$CrCl_3$, $FeCl_3$, $FeBr_3$
	Ortorombic	$PuBr_3$	8:y		$NdBr_3$, $SmBr_3$, β-$NpBr_3$, $PuBr_3$, $AmBr_3$, LaI_3, UI_3, NpI_3, PuI_3, AmI_3, $CmBr_3$, $CfBr_3$

de mercur sînt înconjurați tetraedric de patru atomi de iod, iar tetraedrele sînt unite prin colțuri comune, în ansamblu rețeaua fiind constituită din strate de tetraedre.

Tot în rețele stratificate cristalizează și un număr restrîns de trihalogenuri metalice, care prezintă următoarele tipuri de rețele:

— rețele romboedrice de tip BiI_3 (v. fig. 6.26), în care ionul metalic este coordinat octaedric, proprii unor tricloruri ($ScCl_3$, $TiCl_3$, VCl_3, tribromuri $TiBr_3$), precum și triiodurilor de stibiu și bismut;

— rețele romboedrice de tip $CrCl_3$, analoage rețelei de CdI_2, dar distorsionate, în care ionul metalic este coordinat octaedric. În afară de triclorura de crom, în astfel de rețele mai cristalizează triclorurile de aluminiu, indiu, taliu și fier;

— rețele ortorombice de tip $PuBr_3$, în care metalul are coordinanța opt, adoptate de unele tribromuri și triioduri de lantanoide și actinoide.

Halogenuri cu structuri în lanț. O parte din halogenurile metalelor, structural, se remarcă prin existența unor lanțuri formate din octaedre MX_6 unite prin muchii, cum este cazul β-$TiCl_3$, substanță fibroasă, a tetraiodurilor de niobiu și tantal, ori a tetraclorurii de zirconiu (fig. 22.2). În alte structuri, lanțurile de octaedre constau din unirea acestora prin vîrfuri comune (BiF_5, UF_5).

Deosebit de interesantă este structura trihidratului tetrafluorurii de hafniu, $HfF_4 \cdot 3H_2O$, alcătuită din lanțuri antiprismatice unite prin punți de fluor, fapt care conferă acestui polimer un aspect filiform (v. fig. 6.35.)

Halogenuri moleculare. O parte din trihalogenurile metalice și cele corespunzătoare stărilor de oxidare înalte (IV—VI), din cauza legăturilor cu caracter predominant covalent, au structuri moleculare, mai ales în stare solidă, în unele cazuri în topituri sau în stare gazoasă (tabelul 22.5). Printre ele se numără tribromurile și triiodurile de aluminiu, galiu și indiu, ale căror cristale moleculare sînt alcătuite din molecule dimere, M_2X_6, rezultate structural prin unirea a două tetraedre printr-o muchie comună (v. fig. 6.17).

În topitură și triclorura de aluminiu își schimbă structura, trecînd din hexagonal stratificată (în stare solidă) în structură moleculară, dimeră Al_2Cl_6. Dealtfel, în stare de vapori dimerizează toate trihalogenurile de aluminiu și omologi ai săi.

O altă trihalogenură, care atît în stare solidă cît și de vapori se află dimerizată, este triclorura de aur, Au_2Cl_6, cu structură plană (fig. 22.3). Tribromura de aur, $AuBr_3$, și triclorura de fier, $FeCl_3$, se comportă asemănător în stare de vapori.



Fig. 22.2. Structura catenară în zigzag a $ZrCl_4$.

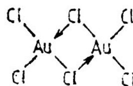


Fig. 22.3. Structura plană a triclorurii de aur dimerizate.

Tabelul 22.5

Halogenuri metalice cu structură moleculară.

Tipul halogenurii	Rețeaua cristalină	Simetria și NC(M)	Caracteristici și starea de agregare	Halogenuri moleculare
M_2X_2	Tetragonală	Octaedric distorsionat, 6	Molecule liniare	Hg_2Cl_2, Hg_2Br_2, Hg_2I_2
MX_2	Rombică	Octaedric distorsionată, 6	Molecule liniare	$HgCl_2$
MX_3	Romboedrică	Tetraedrică deformată, 4	Dimeri M_2X_6, cristalină	$AlBr_3$, AlI_3, $GaBr_3$, GaI_3, $InBr_3$, InI_3, $AuCl_3$
			Dimeri M_2X_6, vapori	$AlCl_3$, $AlBr_3$, AlI_3, $GaCl_3$, $GaBr_3$, GaI_3, $InCl_3$, $InBr_3$, InI_3, $AuCl_3$, $AuBr_3$, $FeCl_3$
			Dimeri Al_2Cl_6, topitură	$AlCl_3$
	Cubică	Cubică, 8	Cristalină	SbF_3, $SbCl_3$
MX_4	Cubică	Octaedrică, 6	Molecule tetraedrice	GeI_4, SnI_4, $TiBr_4$, TiI_4
	Monoclinică	Antiprismatică, 8		ThF_4, PaF_4, UF_4, NpF_4, PuF_4, AmF_4, CmF_4, α-ZrF_4 HfF_4, CeF_4, PrF_4, ThF_4, DyF_4
MX_4	Cubică	Dodecaedrică 8	Molecule tetraedrice	UCl_4, $ThCl_4$, $ThBr_4$, $PuCl_4$, $NpCl_4$, $PaBr_4$
MX_5		Octaedrică, 6	Polimer	SbF_5
	Monoclinică sau rombică	Octaedrică, 6	Dimeri M_2X_{10}, cristalină	$NbCl_5$, $TaCl_5$, $TaBr_5$, TaI_5, $MoCl_5$
MX_6	Hexagonal compactă	Octaedrică, 6	Cristalină, ușor volatile	UCl_6, α-WCl_6
	Cubică centrată	Cubică, 8	Molecule octaedrice, cristale volatile	IrF_6, OsF_6
	Cubică centrată	Cubică, 8	Molecule octaedrice, vapori	MoF_6, WF_6, UF_6, NpF_6, PuF_6, OsF_6

Tetraiodurilor de germaniu, staniu și titan le sînt proprii structurile moleculare alcătuite din rețele cubice, în care o parte din poziții sînt ocupate alternativ de molecule tetraedrice de MI_4 (v. fig. 6.18). În stare de vapori se distruge rețeaua cubică, fiind identificate molecule de tip MI_4. Structuri analoage prezintă și tetraclorurile de toriu, protactiniu, uraniu și neptuniu, tetrabromurile de toriu și protactiniu, în care metalul din moleculele tetraedrice, în ansamblul rețelelor cristaline, realizează octacoordinanță dodecaedrică. Tetrafluorurile de zirconiu și hafniu (α-ZrF_4, HfF_4), întocmai ca și fluorurile unor lantanoide (CeF_4, PrF_4, TbF_4, DyF_4) și actinoide (ThF_4, PaF_4, UF_4, NpF_4, PuF_4, AmF_4, CmF_4), formează rețele moleculare, monoclinice, în care metalul realizează coordinanță opt de tip antiprismatic.

Cercetări recente au stabilit că trihidratul tetrafluorurii de zirconiu, $ZrF_4 \cdot 3H_2O$, este un compus dimer rezultat, din punct de vedere structural, prin unirea a două dodecaedre printr-o muchie comună, avînd doi atomi de fluor în punte (v. fig. 6.35), compus care poate fi scris sub forma: $[(H_2O)_3F_3ZrF_2ZrF_3(H_2O)_3]$.

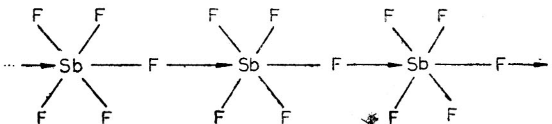


Fig. 22.4. Structura pentafluorurii de stibiu (SbF_5).

O altă grupă de structuri moleculare se întîlnește la unele pentahalogenuri de niobiu ($NbCl_5$), tantal ($TaCl_5$, $TaBr_5$, TaI_5) și molibden ($MoCl_5$), care formează rețele monoclinice sau rombice constituite din molecule dimere, M_2X_{10}, alcătuite din grupe de cîte două octaedre unite printr-o muchie comună. Deosebit de interesantă este structura pentafluorurii de stibiu, SbF_5, compus polimer cu atomul de stibiu hexacoordinat (fig. 22.4), fapt care justifică starea de agregare lichidă în condiții normale, cu o viscozitate variabilă în funcție de gradul de polimerizare.

Dintre puținele hexahalogenuri pe care le pot forma metalele, hexafluorurile de iridiu și osmiu (IrF_6, OsF_6), substanțe volatile, au rețele cubice centrate alcătuite din molecule octaedrice. Structuri analoage au și alte hexafluoruri metalice, dar în stare de vapori (MoF_6, WF_6, UF_6, NpF_6, PuF_6, OsF_6). Hexaclorurile de wolfram și uraniu (WCl_6, UCl_6) au rețele moleculare de tip hexagonal-compact, în deplin acord cu ușoara lor volatilitate, hexaclorura de uraniu fiind cea mai volatilă dintre cloruri.

Un caz particular de rețele moleculare se întîlnește la halogenurile covalente de mercur (I), ale căror rețele tetragonale sînt alcătuite din molecule liniare de X—Hg—Hg—X, unde X = Cl, Br, I. În cristale, deoarece fiecare atom de mercur mai este suficient de aproape de alți patru atomi de halogeni din moleculele vecine, în final realizează o coordinare octaedrică deformată (fig. 22.5). Dintre halogenurile de mercur (II) numai diclorura cristalizează în rețea moleculară, tot tetragonală, care conține molecule liniare Cl—Hg—Cl sub formă de unități distincte. În mod analog, atomul de mercur realizează cu atomii de clor din moleculele vecine o coordinare octaedrică deformată.

22.2. Culoarea halogenurilor

Culoarea halogenurilor metalice este determinată, în special, de natura ionilor metalici, de structura lor electronică, de tipul orbitalilor în care sînt plasați electronii învelișului exterior și de numărul electronilor. Totodată,

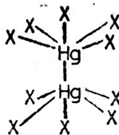


Fig. 22.5. Modul de realizare a coordinării octaedrice a mercurului în cristalele de Hg_2X_2, unde X = Cl, Br.

ea este influențată și de vecinătatea ionilor de halogenură, precum și de mediul înconjurător, mai ales în soluții de natura solventului.

În cazul metalelor de tip *s* și *p* cu înveliș electronic de gaz rar, ionii metalici care participă la formarea halogenurilor, cu excepția celor de tip *p* care apar și în alte stări de oxidare decît cele caracteristice, posedă configurație electronică stabilă de gaz rar. Neavînd electroni exteriori capabili să realizeze tranziții într-un orbital superior, ionii de acest gen sînt incolori. Așa se explică de ce toate halogenurile metalelor de tip *s* și majoritatea celor de tip *p* sînt alb-incolore. Doar cîteva bromuri ($SnBr_2$, $InBr_3$, $TlBr_3$) și aproape toate iodurile metalelor de tip *p* sînt colorate în diferite nuanțe de galben, triiodura de taliu și tetraiodura de staniu sînt brune, iar triiodurile de stibiu și bismut — roșii. Diiodura de plumb se remarcă prin proprietatea de a-și schimba culoarea galbenă, la încălzire, în roșu-cărămiziu-brun, redevenind galbenă prin răcire.

În cazul halogenurilor de metale tranziționale care conțin ioni foarte variat colorați, culoarea se atribuie existenței de electroni necuplați în orbitalii *d* (v. tabelul 22.2). De aceea, halogenurile ale căror ioni metalici au configurație d^0, cum sînt halogenurile elementelor din grupa scandiului, ori trihalogenurile elementelor din grupa titanului (cu excepția iodurilor) sînt practic incolore. Asemănător se comportă și halogenurile care conțin ioni metalici cu configurație d^{10}, cum sînt cele corespunzătoare elementelor din grupa zincului, cuprului (I), AgCl și Hg_2Cl_2. În general, culorile puțin intense ale halogenurilor solide, pe baza teoriei cîmpului cristalin (TCC), apar în urma unor tranziții *d—d* între nivelele rezultate din configurația d^n a ionului metalic, sub influența cîmpului creat de ionii de halogenură din vecinătatea sa.

Prezența culorii în cazul ionilor cu orbitali *d* parțial ocupați este consecința unui transfer de sarcină, care, necesitînd o energie superiorară tranzițiilor *d—d*, determină deplasarea absorbției din domeniul UV în cel vizibil și ca atare apariția culorii. De regulă, halogenurile metalelor tranziționale *d* în stările de oxidare superioare prezintă culori deschise spre galben (NbX_5, OsF_6, IrF_6, UF_6, ReF_7, OsF_8) și culori închise pînă la brun-negru, în stările de oxidare cele mai joase (TiX_2, VBr_2, CdI_2, PdI_2, PtI_2 etc.)

În stările de oxidare intermediare pot fi întîlnite cele mai diferite culori : de la galben, portocaliu, roșu, verde, violet, albastru, brun la negru (v. tabelul 22.2). Variații de culoare se observă chiar în cadrul unei serii de halogenuri într-o anumită stare de oxidare, pentru un metal dat, culoarea putîndu-se modifica de la fluorură la iodură. De exemplu :

CoF_2	$CoCl_2$	$CoBr_2$	CoI_2
Roz-roșie	Albastră	Verde	Galbenă

Alteori culoarea nu se modifică în cadrul unei serii de halogenuri. De exemplu, dihalogenurile de mangan în stare solidă sînt practic toate roz, iar cele de titan, negre. În cazul halogenurilor care pot cristaliza cu un număr de molecule de apă, se observă schimbări de culoare în raport cu aceleași substanțe anhidre. De exemplu :

$CrCl_2$	alb ;	$CrCl_2 \cdot 4H_2O$	albastru-închis ;
$CrCl_3$	verde ;	$CrCl_3 \cdot 6H_2O$	violet ;
$CoCl_2$	albastru-deschis ;	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	roșu ;
$CuCl_2$	brun-închis ;	$CuCl_2 \cdot 4H_2O$	albastru ;

Aceste fenomene se datoresc coordinării moleculelor de apă în jurul cationilor, în rețea fiind, de regulă, prezenți ioni tetra- sau hexahidratați.

În soluții apoase, culoarea halogenurilor anhidre se modifică, de asemenea, în raport cu cea din cristale, tot datorită hidratării ionilor metalici, care, practic, se găsesc aproape în exclusivitate sub formă de aquacationi colorați. De exemplu:

$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$	albastru	$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	verde
$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	violet-verde	$[Co(H_2O)_6]^{3+}$	roz
$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	slab-verde	$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$	violet-verde.

La ionii metalici cu capacitate mare de complexare, în soluții apoase se stabilesc echilibre între mai multe specii de aquaioni, cunoscute sub denumirea de *izomerie de hidratare.*

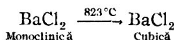
22.3. Stabilitatea și comportarea la încălzire

Halogenurile metalelor cu structură ionică sînt deosebit de stabile termic, în grupe entalpiile de formare pentru un halogen dat crescînd cu masa atomică a metalului, excepție făcînd fluorurile. De asemenea, în cadrul aceluiași metal, ele scad de la fluorură la iodură.

În consecință, halogenurile ionice au puncte de topire și de fierbere înalte, în cazul halogenurilor alcaline fiind cuprinse între 450—967°C, respectiv 1170—1676°C. Comportarea se datorește forțelor de natură electrostatică ce asigură coeziunea rețelelor cristaline ionice.

Pentru un metal dat, punctele de topire și de fierbere scad de la fluorură la iodură, datorită energiei de rețea, a cărei valoare scade în aceeași direcție, odată cu creșterea razei ionice în seria $F < Cl < Br < I$. Totodată, în cadrul unei grupe, pentru un halogen dat, punctele de topire și de fierbere scad cu creșterea numărului atomic al metalului, cu excepția primului element (Li respectiv Be).

La încălzire puternică, halogenurile alcaline se evaporă mai ales sub formă de molecule asociate M_2X_2, în cazul LiF chiar sub formă de trimeri $(LiF)_3$. Clorurile de potasiu și cesiu sublimează la 1500°C respectiv la 1290°C, iar CaF_2 devine luminescentă la temperatura de topire. Dealtfel, aceasta din urmă se remarcă prin mare stabilitate la temperaturi înalte, chiar față de agenți reducători, proprietate care îi conferă utilizări importante la confecționarea creuzetelor în care se elaborează metalele (U etc.) pe cale metalotermică. Prin încălzire puternică KCl și $CaBr_2$ se descompun, iar $BaCl_2$ monoclinică se transformă în varietate cubică:



$$\underset{\text{Monoclinică}}{BaCl_2} \xrightarrow{823\,°C} \underset{\text{Cubică}}{BaCl_2}$$

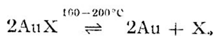
Clorurile, bromurile și iodurile covalente ale metalelor polivalente se caracterizează printr-o stabilitate mai mică decît a fluorurilor corespunzătoare. În acest sens, metalele de tip *p* din grupele IV*A* și V*A*, în stările de oxidare superioare, formează tetra- respectiv pentafluoruri și cloruri (excepție $BiCl_5$), pe cînd plumbul stibiul și bismutul nu pot forma bromu-

rile și iodurile corespunzătoare. Din cauza caracterului covalent și al stabilității precare, la temperatura camerei, aceste halogenuri se află fie sub forma unor lichide uleioase ($GeCl_4$, $SnCl_4$, $PbCl_4$, SbF_5, $SbCl_5$), fie în stare gazoasă (GeF_4), în comparație cu omologii lor în stările de oxidare inferioare, substanțe solide cu puncte de topire mai ridicate. Clorurile, bromurile și iodurile covalente ale metalelor polivalente, în general, au o stabilitate mai mică decît a fluorurilor.

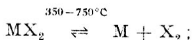
Comportări asemănătoare se întîlnesc și la halogenurile metalelor tranziționale. De exemplu, molibdenul, ruteniul, osmiul, paladiul, uraniul, neptuniul și plutoniul, în starea de oxidare (VI), formează numai hexafluoruri (excepție UCl_6), iar în stări mai înalte de oxidare, metalele de tip *d* nu sînt reprezentate decît prin ReF_7 și OsF_8. Unele halogenuri ale lor sînt atît de instabile, încît nu pot fi păstrate decît la temperaturi scăzute: $CoCl_3$ (−60°C), $MnCl_3$ (−40°C), VBr_4 (−20°C) și $MnCl_4$ (−10°C), care prin încălzire se descompun, trecînd în dihalogenuri cu degajare de halogen. La temperatura camerei, $CrCl_4$ și WF_6 se află în stare gazoasă, iar tetraclorurile de titan și vanadiu, tetrafluorurile de mangan și iridiu precum și pentafluorura de vanadiu sînt lichide. Tetrafluorura de mangan există numai în soluție.

Halogenurile metalice moleculare posedînd rețele cristaline în care coeziunea este asigurată de forțe slabe de tip van der Waals, de asemenea, au puncte de topire și de fierbere scăzute. În opoziție cu halogenurile ionice, la cele moleculare, punctele de topire și de fierbere, cu excepția fluorurilor, variază invers, respectiv pentru un metal dat scad de la iodură la fluorură, iodura avînd valorile cele mai ridicate, iar clorura cele mai scăzute. Comportarea se datorește deformabilității halogenilor care crește în același sens, F < Cl < Br < I, determinînd o creștere a forțelor de atracție între molecule, în urma efectului de dispersie.

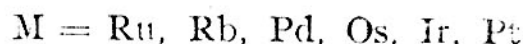
Halogenurile de aur (I) și (III) și ale elementelor platinice în stare de oxidare (I) și (IV) se descompun termic în elemente. De exemplu:



$$2AuX \overset{160-200°C}{\rightleftharpoons} 2Au + X_2$$



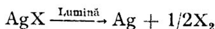
$$MX_2 \overset{350-750°C}{\rightleftharpoons} M + X_2;$$



$$M = Ru,\ Rh,\ Pd,\ Os,\ Ir,\ Pt$$

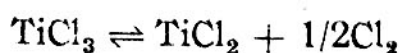
În particular, AuI se descompune lent chiar la temperatura camerei.

Halogenurile de argint se descompun în elemente, sub acțiunea luminii, proprietate utilizată în tehnica fotografică, bromura de argint fiind cea mai sensibilă:



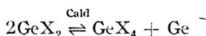
$$AgX \xrightarrow{\text{Lumină}} Ag + 1/2X_2$$

Unele trihalogenuri (VBr_3, $FeCl_3$) și tetrahalogenuri (CrX_4, MoX_4, PtX_4), prin încălzire, se descompun în dihalogenură și halogen:



$$TiCl_3 \rightleftharpoons TiCl_2 + 1/2Cl_2$$

Dintre dihalogenurile metalelor de tip *p*, cele de germaniu, prin încălzire, disproporționează :

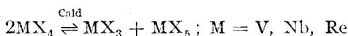


$$2GeX_2 \overset{\text{Cald}}{\rightleftharpoons} GeX_4 + Ge$$

Disproporționarea este o proprietate aproape generală a halogenurilor de metale tranziționale aflate în stări de oxidare intermediare, care, prin încălzire, se descompun formînd un amestec de halogenuri în stare de oxidare superioară și inferioară. Printre acestea se află trihalogenurile de titan, zirconiu, vanadiu și tantal, tetrahalogenurile de vanadiu, niobiu și reniu și pentahalogenurile de reniu :



$$2MX_3 \overset{330-700\,°C}{\rightleftharpoons} MX_2 + MX_4\,;\ M = Ti,\ Zr,\ V,\ Ta$$



$$2MX_4 \overset{\text{Cald}}{\rightleftharpoons} MX_3 + MX_5\,;\ M = V,\ Nb,\ Re$$

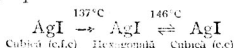


$$3ReF_5 \overset{\text{Cald}}{\rightleftharpoons} 2ReF_4 + ReF_7$$

La încălzire unele halogenuri metalice sublimează sau distilă (v. tabelele 22.1 și 22.2), pe această cale putîndu-se purifica sau îndepărta din anumite sisteme.

Un număr restrîns de halogenuri, prin încălzire, își schimbă culoarea. Printre acestea se remarcă diiodura de plumb, care de la galben trece la roșu-brun la cald, redevenind galbenă la rece (*fenomen de termocromie*). De asemenea, toate halogenurile de argint, prin încălzire, își schimbă culoarea. În particular, clorura de argint, prin topire, devine galbenă, portocalie și după solidificare își mărește volumul. Diiodura mercuroasă (Hg_2I_2) la început se colorează în portocaliu, apoi în roșu, după care se topește trecînd într-un lichid negru. La răcire fenomenul este reversibil.

Alte halogenuri, sub acțiunea căldurii, își modifică structura cristalină. Acesta este cazul iodurii de argint, care, în funcție de temperatură, prezintă trei modificații polimorfe :



$$\underset{\text{Cubică (c.f.c)}}{AgI} \xrightarrow{137\,°C} \underset{\text{Hexagonală}}{AgI} \overset{146\,°C}{\rightleftharpoons} \underset{\text{Cubică (c.c)}}{AgI}$$

Diiodura de mercur tetragonală, roșie, încălzită la 127°C se transformă în modificație galbenă, rombică.

22.4. Solubilitatea și comportarea față de apă

Halogenurile metalelor prezintă solubilități foarte diferite față de apă, în linii mari putînd fi clasificate în :

— halogenuri ușor solubile în apă, disociabile, fără hidroliză ;

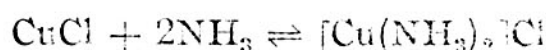
— halogenuri greu solubile în apă, slab disociabile, cu proprietatea de a forma complecși în contact cu agenți complecsanți, care nu hidrolizează aproape de loc ;

— halogenuri hidrolizabile în contact cu apa, uneori și cu umiditatea din aer, cu atît mai intens cu cît starea de oxidare a metalului este mai mare și raza ionului mai mică.

Halogenurile metalelor de tip *s* și *p* (în stările de oxidare inferioare) sînt ușor solubile în apă, cu excepția majorității fluorurilor care se dizolvă greu în apă, singurele fluoruri solubile fiind BeF_2, GeF_2 și SnF_2. Trihalogenurile de aluminiu, galiu și indiu se dizolvă în apă violent, cu degajare de căldură. Prin evaporare din soluțiile apoase, se depun cristale de $[Al(H_2O)_6]X_3$; X = Cl, Br, I. La fel în cazul beriliului se separă cristale de $[Be(H_2O)_4]X_2$. Trihalogenurile de stibiu și bismut, în contact cu apa, hidrolizează trecînd în oxihalogenuri de tip MOX. O comportare interesantă o au halogenurile de taliu (I) a căror solubilitate este comparabilă cu a celor de argint. Astfel, pe cînd fluorura este solubilă, toate celelalte halogenuri sînt greu solubile în apă.

Halogenurile metalelor tranziționale au solubilități foarte diferite în apă. Printre cele mai greu solubile se află fluorurile de cupru (I) și aur (I), difluorurile de lantanoide, crom, mangan, zinc, cadmiu și de elemente platinice, și trifluorurile de scandiu, ytriu, lantan, de lantanoide și de crom. În opoziție cu acestea, difluorurile elementelor din grupa titanului, din triada fierului, cele de mercur, precum și fluorura de argint se dizolvă ușor în apă. Această comportare a fluorurilor metalice, în general, este atribuită dimensiunilor foarte mici ale ionului de F^- în comparație cu ale ionilor metalici, energiilor de rețea ale fluorurilor și energiilor de hidratare care descresc mai repede decît primele, odată cu numărul atomic al metalului. Printre clorurile, bromurile și iodurile greu solubile se numără și cele de Hg_2X_2; X = Cl, Br, I, halogenurile de cupru (I), argint (I) (excepție AgF), majoritatea dihalogenurilor de elemente platinice (excepție $IrCl_2$, $PdCl_2$). Halogenurile metalelor corespunzătoare stărilor de oxidare superioare, cu legături predominant covalente, au proprietatea de a fi solubile în solvenți organici (alcooli, eteri, CS_2, CCl_4, benzen etc.). Așa se comportă tetraclorurile de titan și zirconiu, pentahalogenurile de niobiu și tantal, hexahalogenurile de wolfram etc.

Halogenurile metalelor tranziționale, greu solubile, pot fi solubilizate prin tratare cu agenți formatori de complecși cum sînt amoniacul, cianurile alcaline etc. În felul acesta se pot solubiliza halogenurile de cupru (I) și argint. De exemplu:

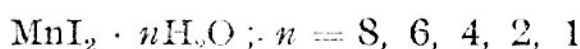


$$CuCl + 2NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_2]Cl$$

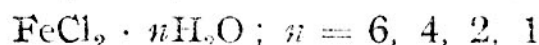


$$AgCl + 2KCN \rightleftharpoons K[Ag(CN)_2] + KCl$$

La evaporarea din soluții concentrate, numeroase halogenuri au proprietatea de a separa cristalohidrați cu 0,5—12 molecule de apă, uneori fiind cunoscute, pentru o halogenură dată, mai multe specii de cristalohidrați. De exemplu:



$$MnI_2 \cdot nH_2O;\ n = 8,\ 6,\ 4,\ 2,\ 1$$



$$FeCl_2 \cdot nH_2O;\ n = 6,\ 4,\ 2,\ 1$$

Dacă la halogenurile alcaline tendința de a forma cristalohidrati este foarte scăzută, la dihalogenuri ea este aproape un fenomen general, principalii derivați fiind cu 2, 4, 6 molecule de apă. Trihalogenurile au o tendință mai mică de a separa cristalohidrați, cei mai frecvenți fiind cu 4 sau 6 molecule de apă. Printre puținele halogenuri superioare cu stabilitate mai mare la hidroliză, care pot separa cristalohidrați, se află dihidrații de TiF_4,

SbF_4, trihidrații de GeF_4, ZrF_4 și tetrahidrații de $SnCl_4$, $SnBr_4$, $ZrBr_4$. În particular, unele dintre aceste halogenuri prezintă fenomenul de izomerie de hidratare.

Un număr destul de mare de dihalogenuri și trihalogenuri, într-o mai mică măsură fluorurile, sînt foarte higroscopice sau delicvescente (v. tabelele 22.1 și 22.2). În stările de oxidare înalte, numărul lor se rezumă la cîteva tetra- și pentahalogenuri higroscopice sau delicvescente.

22.5. Hidroliza halogenurilor

Cu excepția halogenurilor ionice, toate celelalte halogenuri solubile ale metalelor în contact cu apa, uneori și cu aerul umed, dau naștere la procese complicate de hidroliză, care în cazul compușilor instabili sînt însoțite și de reacții oxido-reducătoare, cu degajare de hidrogen, respectiv oxigen, adesea fiind dominate de reacții de disproporționare. Hidroliza este cu atît mai intensă cu cît metalul se află într-o stare de oxidare mai înaltă, raza ionică este mai mică și halogenura mai instabilă. Totodată, procesul este influențat și de alți factori cum sînt: temperatura, *p*H-ul, concentrația și natura anionului.

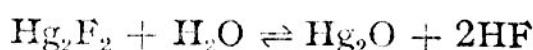
Halogenurile solubile ale metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase, în afară de cele de beriliu, nu reacționează cu apa la rece sau la cald. Halogenurile de beriliu ale metalelor de tip *p* și tranziționale cu legături covalente sau cu caracter scăzut de ionicitate manifestă o tendință accentuată de a hidroliza în contact cu apa, din care cauză unele din ele nici nu pot exista în soluții apoase.

Dintre monohalogenuri, cele de aur se descompun în soluții apoase, în urma unei reacții de disproporționare cu separare de aur metalic:



$$3AuX \rightleftharpoons AuX_3 + 2Au$$

De asemenea, difluorura de mercur (I) hidrolizează conform reacției:



$$Hg_2F_2 + H_2O \rightleftharpoons Hg_2O + 2HF$$

În general, difluorurile metalelor au tendința să hidrolizeze diferit de restul halogenurilor omoloage. Astfel, cele de cupru și zinc hidrolizează cu separare de oxizi:



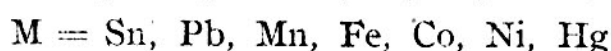
$$MF_2 + H_2O \rightleftharpoons MO + 2HF;\ M = Cu,\ Zn$$

iar difluorura de mangan trece în oxifluorură, MnOF.

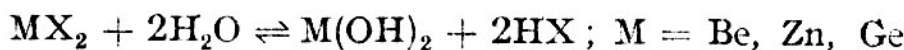
Marea majoritate a dihalogenurilor metalice cu celelalte specii de halogeni, prin hidroliză, formează săruri bazice M(OH)X sau hidroxizi $M(OH)_2$:



$$MX_2 + H_2O \rightleftharpoons M(OH)X + HX;$$



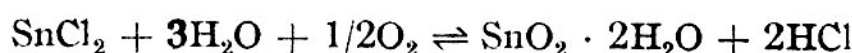
$$M = Sn,\ Pb,\ Mn,\ Fe,\ Co,\ Ni,\ Hg$$



$$MX_2 + 2H_2O \rightleftharpoons M(OH)_2 + 2HX;\ M = Be,\ Zn,\ Ge$$

La cald, unii produși de hidroliză trec în stări de oxidare superioară sau evoluează la dioxizi, cum este cazul $Fe(OH)_2$ care trece în $Fe(OH)_3$ și a transformării $Mn(OH)_2$ în MnO_2, sub acțiunea oxigenului din aer.

Dacă hidroliza diclorurii de staniu are loc în prezență de oxigen se obține dioxid hidratat:



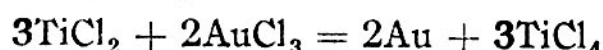
$$SnCl_2 + 3H_2O + 1/2O_2 \rightleftharpoons SnO_2 \cdot 2H_2O + 2HCl$$

Dihalogenurile instabile de titan, zirconiu și vanadiu, în soluții apoase, hidrolizează oxidîndu-se simultan la oxihalogenuri de tipul MOX, cu degajare de hidrogen:



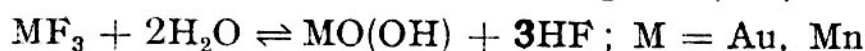
$$MX_2 + H_2O \rightleftharpoons MOX + HX + 1/2H_2$$

La fel se comportă și dihalogenurile unor lantanoide (Nd, Sm, Eu, Tm, Yb). Halogenurile de acest gen manifestă caracter puternic reducător:



$$3TiCl_2 + 2AuCl_3 = 2Au + 3TiCl_4$$

Trifluorurile metalelor, de asemenea, se evidențiază prin proprietatea de a hidroliza diferit decît celelalte trihalogenuri. De exemplu, trifluorurile de mangan și aur trec în oxihidroxizii de tip MO(OH):



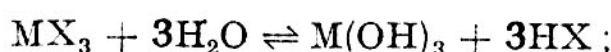
$$MF_3 + 2H_2O \rightleftharpoons MO(OH) + 3HF; \; M = Au, Mn$$

iar trifluorura de molibden hidrolizează, oxidîndu-se pînă la MoO_3, cu degajare de hidrogen:

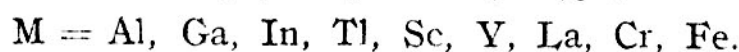


$$MoF_3 + 3H_2O \rightleftharpoons MoO_3 + 3HF + 3/2H_2$$

Triclorurile, tribromurile și în măsură mai mică triiodurile metalelor hidrolizează separînd hidroxizi:

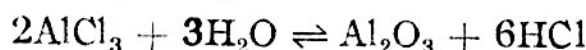


$$MX_3 + 3H_2O \rightleftharpoons M(OH)_3 + 3HX;$$



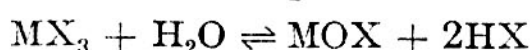
M = Al, Ga, In, Tl, Sc, Y, La, Cr, Fe.

Reacția triclorurii de aluminiu cu apa este energică, iar cu umiditatea din aer fumegă datorită hidrolizei pînă la oxid:



$$2AlCl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons Al_2O_3 + 6HCl$$

Trihalogenurile de stibiu, bismut și vanadiu, în contact cu apa, separă săruri bazice greu solubile, de tipul MOX:

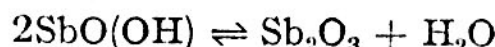


$$MX_3 + H_2O \rightleftharpoons MOX + 2HX$$

săruri care conțin ioni de SbO^+ — *stibil*, BiO^+ — *bismutil* respectiv VO^+ — *vanadil*. În realitate, hidroliza triclorurii de stibiu, $SbCl_3$, decurge în etape, cu formarea intermediară a unor compuși bazici (SbOCl, SbO(OH)), ajungînd în cele din urmă la trioxidul de diantimoniu:

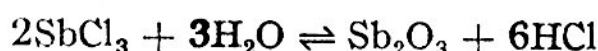


$$SbCl_3 + 2H_2O \rightleftharpoons SbOCl + 2HCl + H_2O \rightleftharpoons SbO(OH) + 3HCl$$



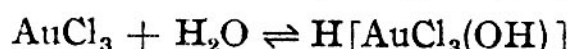
$$2SbO(OH) \rightleftharpoons Sb_2O_3 + H_2O$$

În exces mare de apă, reacția poate fi totală:

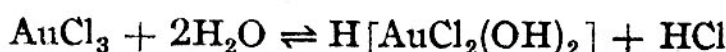


$$2SbCl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons Sb_2O_3 + 6HCl$$

Triclorura de aur, $AuCl_3$, la interacția cu apa formează acizi complecși în echilibru, printre care acidul $H[AuCl_3(OH)]$ predomină:

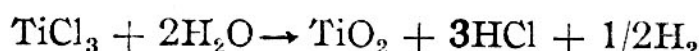


$$AuCl_3 + H_2O \rightleftharpoons H[AuCl_3(OH)]$$

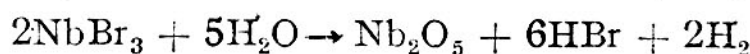


$$AuCl_3 + 2H_2O \rightleftharpoons H[AuCl_2(OH)_2] + HCl$$

O serie de trihalogenuri nestabile, cum sînt cele de titan, zirconiu, hafniu, niobiu și tantal, în contact cu apa hidrolizează cu degajare de hidrogen și formare de oxizi în stări de oxidare superioare:

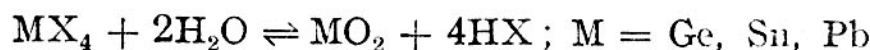


$$TiCl_3 + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 3HCl + 1/2H_2$$



$$2NbBr_3 + 5H_2O \rightarrow Nb_2O_5 + 6HBr + 2H_2$$

În comportarea față de apă a tetrahalogenurilor de metale din grupele IV*A* și *B*, se constată unele deosebiri. Astfel, pe cînd toate speciile de tetrahalogenuri de germaniu, staniu și plumb hidrolizează puternic cu apa, trecînd în dioxizii corespunzători hidratați, în cazul germaniului și staniului ($MO_2 \cdot xH_2O$; M = Ge, Sn), hidroliza tetrafluorurii de germaniu decurge și cu formarea de $H_2[GeF_6]$:



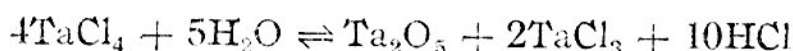
$$MX_4 + 2H_2O \rightleftharpoons MO_2 + 4HX; \; M = Ge, Sn, Pb$$



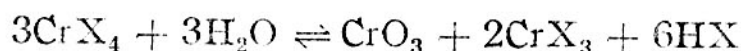
$$3GeF_4 + 2H_2O \rightleftharpoons GeO_2 + 2H_2[GeF_6]$$

În schimb, cu excepția tetrafluorurilor care sînt stabile și greu solubile în apă dintre celelalte tetrahalogenuri ale metalelor din grupa IV*B*, numai cele de titan hidrolizează cu formare de aquaoxid, $TiO_2 \cdot xH_2O$, în rest halogenurile de zirconiu și hafniu generînd ioni polimerizați de tipul $[M_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$, în prezent fiind contestată existența oxoanionilor de TiO^{2+} — *titanil*, ZrO^{2+} — *zirconil* și HfO^{2+} — *hafnil*, precum și a oxihalogenurilor de tip MOX_2, unde M = Zr, Hf.

La metalele pentru care starea de oxidare (IV) este o stare intermediară, se remarcă tendința de hidroliză însoțită de fenomenul de disproporționare. De exemplu:



$$4TaCl_4 + 5H_2O \rightleftharpoons Ta_2O_5 + 2TaCl_3 + 10HCl$$



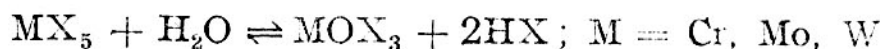
$$3CrX_4 + 3H_2O \rightleftharpoons CrO_3 + 2CrX_3 + 6HX$$

Trecînd la stări de oxidare mai înalte, procesele de hidroliză se intensifică și se generalizează. Astfel, în cazul pentahalogenurilor corespunzătoare metalelor din grupele V*A* și V*B*, în contact cu apa, acestea se transformă în pentaoxid de dielement:

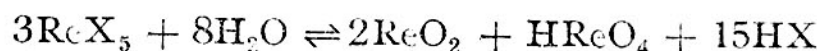


$$2MX_5 + 5H_2O \rightleftharpoons M_2O_5 + 10HX; \; M = Sb, Bi, V, Nb, Ta$$

Pentahalogenurile celorlalte metale, care pot funcționa și în starea de oxidare (V), generează oxihalogenuri de tip MOX_3, cum este cazul celor de crom, molibden și wolfram, sau disproporționează, așa cum se întîmplă cu cele de reniu:



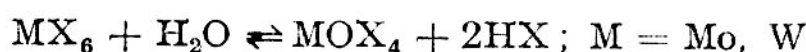
$$MX_5 + H_2O \rightleftharpoons MOX_3 + 2HX; \; M = Cr, Mo, W$$



$$3ReX_5 + 8H_2O \rightleftharpoons 2ReO_2 + HReO_4 + 15HX$$

Hexahalogenurile metalelor, de asemenea, au comportări diferite:

— Derivații metalelor din grupa VI*B*, cu excepția cromului, hidrolizează, formînd oxihalogenuri de tip MOX_4:



$$MX_6 + H_2O \rightleftharpoons MOX_4 + 2HX; \; M = Mo, W$$

Tabelul 22.6

Principalele tipuri de oxihalogenuri ale metalelor.

Starea de oxidare a metalului	Oxihalogenuri simple	Oxihalogenuri complexe
III	MOX; M=Sb, Bi, Sc, Y, La, Cr, Mo	$[MoOBr(H_2O)_4]$; $H[Au(OH)X_3]$
IV	MOX_2; M=Ti, Zr, Hf, V, W	$H_2[MOF_4]$; M=Ti, Zr, Hf; $K_2[MOF_4]$; M=V, Nb; $M^I_3[VOF_5]$
V	MOX_3; M=Sb, V, Nb, Ta, Mo, Re	$M^I[MOX_4]$; M=Bi, V, Nb, W, Ta, Re; $M^I_2[MOF_5]$; M=Nb, Mo, W, Ta, Re; $M^I_3[MOF_6]$; M=Bi, Nb, Ta; $M^I_4[NbOF_7]$
VI	MO_2X_2; M=Cr, Mo, W, Re; MOX_4; M=Mo, W, Re, Ru, Os, Ir, Pt	$M^I_2[MO_3X_2]$; M=Mo, Os; $M^I_3[MO_3X_3]$; M=Mo, W; $M^I_2[MO_2X_4]$; M=Mo, W, Ru, Os

Cromul (VI), din cauza tendinței foarte mari de hidroliză, nu poate genera decît oxihalogenuri de tipul CrO_2X_2, în care este prezent ionul *cromil* — CrO_2^{2+}. Același fenomen se constată și la uraniu și unele elemente transuraniene, care formează oxihalogenuri de tipul AnO_2X_2, unde An = U, Np, Pu, Am, conținînd ioni de UO_2^{2+} — *uranil*, NpO_2^{2+} — *neptunil*, PuO_2^{2+} — *plutonil* respectiv AmO_2^{2+} — *americil*.

— Hexahalogenurile metalelor din grupa VII*B* (tehnețiu și reniu) se descompun hidrolitic, disproporționînd:



$$3MX_6 + 10H_2O \rightleftharpoons MO_2 + 2HMO_4 + 18HX;\ M = Tc,\ Re$$

Singura octahalogenură cunoscută, OsF_8, la hidroliză trece în tetraoxidul corespunzător, OsO_4.

22.6. Oxihalogenuri

Prin hidroliză sau pe alte căi, s-au putut prepara și izola oxihalogenuri simple sau complexe (tabelul 22.6). Cu toate că la multe elemente nu se cunosc, în unele stări de oxidare, halogenuri normale cu unii halogeni sau cu toți halogenii, la acestea s-au preparat oxihalogenuri. De exemplu, la crom (VI), deși nu se cunoaște nici o halogenură obișnuită, s-au sintetizat aproape toate halogenurile de cromil CrO_2X_2; X = F, Cl, Br, la fel la molibden, căruia nu-i corespunde o pentabromură normală, s-au sintetizat oxihalogenurile complexe: $M^I_2[MoOBr_5]$ și $M^I[MoOBr_4]$ etc.

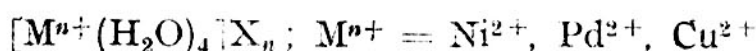
22.7. Capacitatea halogenurilor de a forma complecși

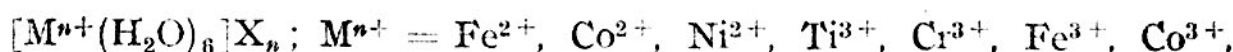
Halogenurile metalice se remarcă prin capacitatea de a forma numeroase combinații complexe de stabilități diferite și cu numere de coordinare cuprinse între 2 și 8, în funcție de stările de oxidare în care se află

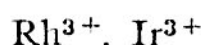
metalul. Printre clasele mai reprezentative pe care acestea le formează se află aquasărurile, amminele și halogenocomplecșii.

Aquasăruri. La metalele de tip *s* și *p* reține atenția $[Be(H_2O)_4]Cl_2$ — cristale monoclinice incolore, care se separă din soluțiile clorhidrice de $BeCl_2$ și hidrații de tipul $[Al(H_2O)_6]X_3$; X = Cl, Br, I, obținuți prin evaporarea soluțiilor apoase de trihalogenuri de aluminiu.

Metalele tranziționale au o capacitate mai mare de a forma aquacomplecși, dintre care unii pot fi separați în stare cristalină. Cei mai importanți sînt de tipul:

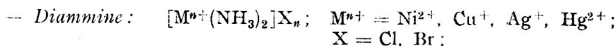

$$[M^{n+}(H_2O)_4]X_n; \ M^{n+} = Ni^{2+}, Pd^{2+}, Cu^{2+}$$

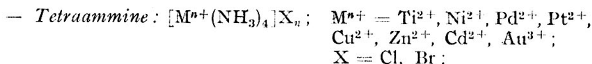

$$[M^{n+}(H_2O)_6]X_n; \ M^{n+} = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Ti^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+},$$

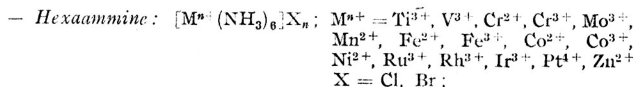

$$Rh^{3+}, Ir^{3+}$$

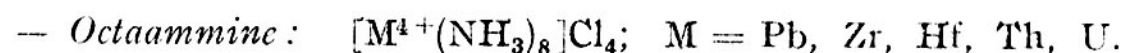
Clorurile aquacomplecșilor de titan (III), vanadiu (III), crom (III) și cobalt (II) prezintă izomeri de hidratare.

Ammine complexe. Cu amoniacul, halogenurile metalice, mai ales clorurile și bromurile, formează ammine complexe care pot fi clasificate în:


— *Diammine:* $[M^{n+}(NH_3)_2]X_n$; $M^{n+} = Ni^{2+}, Cu^{+}, Ag^{+}, Hg^{2+}$; X = Cl, Br;


— *Tetraammine:* $[M^{n+}(NH_3)_4]X_n$; $M^{n+} = Ti^{2+}, Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Au^{3+}$; X = Cl, Br;


— *Hexaammine:* $[M^{n+}(NH_3)_6]X_n$; $M^{n+} = Ti^{3+}, V^{3+}, Cr^{2+}, Cr^{3+}, Mo^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Co^{3+}, Ni^{2+}, Ru^{3+}, Rh^{3+}, Ir^{3+}, Pt^{4+}, Zn^{2+}$ X = Cl, Br;


— *Octaammine:* $[M^{4+}(NH_3)_8]Cl_4$; M = Pb, Zr, Hf, Th, U.

Halogenocomplecși. Monohalogenurile de cupru, argint și aur formează halogenuri complexe de tipul $M^I[MX_2]$, iar cele de argint și cu NC = 3 și 4. Stabilitatea acestora descrește în ordinea: $[MX_2]^- > [MX_3]^{2-} > [MX_4]^{3-}$.

Dihalogenurile de staniu, plumb, mangan, fier, cobalt și zinc dau complecși cu NC = 3, 4 și 6, de tipul $M^I[MX_3]$, $M^I_2[MX_4]$ și $M^I_4[MX_6]$ cu aproape toți halogenii (tabelul 22.7). Dihalogenurile de nichel, cupru, cadmiu și mercur generează numai complecși cu NC = 2 și 3 (excepție $K_2[CdBr_4]$), cu majoritatea halogenilor. La beriliu se cunosc numai complecși cu NC = 3, pentru derivații cu clor și brom.

Trihalogenurile de stibiu, bismut, scandiu, ytriu, lantan, vanadiu, crom, mangan, fier, ruteniu, uraniu și plutoniu formează complecși cu NC = 4, 5, 6, de tipul $M^I[MX_4]$, $M^I_2[MX_5]$ și $M^I_3[MX_6]$, mai ales cu fluorul și clorul, mai puțin cu bromul și iodul. Trihalogenurile de aluminiu, taliu, lantan, molibden și fier realizează numai complecși cu NC = 4

Capacitatea unor halogenuri metalice de tip MX_n (unde $n = 1-4$) de a forma halogenocomplecşi.

Halogenura	$M^I[MX_2]$ F	Cl	Br	I	$M_2^I[MX_3]$ F	Cl	Br	I	$M_3^I[MX_4]$ F	Cl	Br	I
CuX			x	x			x					
AgX	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	–	x
AuX			x	x								
	$M^I[MX_3]$				$M_2^I[MX_4]$				$M_4^I[MX_6]$			
BeX_2					x	x						
MgX_2	x	x			x	x						
GeX_2				x								
SnX_2		x	x	x	x	x	x	x		x	x	
PbX_2	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x
MnX_2	x	x	x		x	x	x			x	x	x
FeX_2	x		x		x	x	x		x	x	x	
CoX_2	x	x			x	x		x		x	x	x
NiX_2	x	x	x		x	x	x					

Halogenura	$M^I[MX_4]$ F	Cl	Br	I	$M_2^I[MX_5]$ F	Cl	Br	I	$M_3^I[MX_6]$ F	Cl	Br	I
AlX_3	x	x	x	x					x	x		
GaX_3, InX_3									x	x		
TlX_3		x		x					x	x	x	–
SbX_3	x	x	x	x	x	x			x	x		
BiX_3	x	x	x	x		x			x	x		
ScX_3, YX_3	x				x				x			
LaX_3	x		x	x					x	x		x
TiX_3					x				x			
VX_3		x				x			x			
CrX_3	x	x				x			x	x		
MoX_3	x									x		
MnX_3	x				x	x			x	x		
FeX_3	x	x	x						x	x	x	
CoX_3									x	x		
AuX_3	x	x	x	x								
RuX_3		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

Halogenura	$M_2^I[MX_6]$ F	Cl	Br	I	a-$M_3^I[MF_7]$ a	b-$M_4^I[MF_8]$ b
GeX_4	x	x				
SnX_4	x	x	x	x		x
PbX_4	x	x	x	x		x
TiX_4	x	x	x	x		
ZrX_4	x	x	x	x	x	x
HfX_4	x				x	
CrX_4	x					
MnX_4	x	x				
TcX_4		x		x		
ReX_4	x	x	x	x		
RuX_4		x				
OsX_4	x	x	x			
IrX_4	x	x	x			
PdX_4		x	x			
PtX_4		x	x	x		
ThX_4	x	x		x	x	x

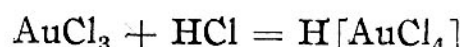
sau 6, iar cele de galiu, indiu, cobalt, osmiu, rodiu, iridiu și berkeliu, complecși cu NC = 6 cu halogenii ușori. Trihalogenurile de aur formează, în exclusivittate, complecși de forma $M^I[AuX_4]$ cu toți halogenii.

Metalelor în stări de oxidare superioare le sînt caracteristice combinațiile complexe cu fluorul, deoarece acesta le stabilizează. Astfel, deși marea majoritatea a tetrahalogenurilor metalice generează complecși cu NC = 6 aproape cu toți halogenii, unele elemente printre care cromul, hafniul, manganul, tehnețiul, ruteniul, plutoniul, americiul și curiul generează în special derivații cu fluor și în mai mică măsură cu clor.

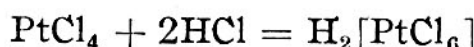
Un număr restrîns de tetrafluoruri, cum sînt cele de zirconiu, toriu, protactiniu și uraniu formează și complecși cu NC = 7 și 8, de tipul $M_3^I[MF_7]$, $M_4^I[MF_8]$. Și mai pregnant se observă această tendință la pentahalogenuri, care fiind reprezentate mai ales prin pentafluoruri, realizează aproape numai complecși de tipul $M^I[MF_6]$, unde M = V, Mo, W, Mn, Tc, Re, Ru, Os, Ir, Pt, cu excepția unor pentacloruri (Nb, Pa, U) și pentabromuri, care formează complecși analogi. Asemănător se comportă și pentafluorurile de stibiu și bismut, care generează complecși cu NC = 6 și 7.

Cea mai interesantă performanță o realizează hexafluorurile de molibden, tehnețiu, reniu și uraniu care formează, pe lîngă complecșii cu NC = = 7, și octafluoruri de tipul $M_2^I[MF_8]$, aceasta din urmă fiind întîlnită și la bismut, sub forma combinației $K_3[BiF_8]$.

La unele elemente, capacitatea de a forma halogenocomplecși este așa de mare, încît halogenurile simple sau se obțin cu greutate, cum este cazul celor de aur (III) și platină (IV), deoarece cu urme de halogenuri alcaline sau hidracizi corespunzători se complexează:



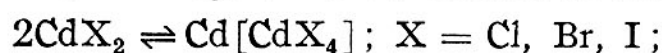
$$AuCl_3 + HCl = H[AuCl_4]$$



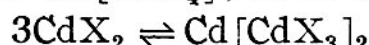
$$PtCl_4 + 2HCl = H_2[PtCl_6]$$

sau nu se obţin decît halogenocomplecşi, cum este cazul la paladiu (IV), care, deşi nu formează tetrahalogenuri, generează halogenocomplecşi de tipul $M^I_2[PdX_6]$, X = Cl, Br, sau la mangan (V), care, în loc de pentahalogenuri, formează complecşi de tipul $M^I[MnF_6]$.

În soluţii apoase, dihalogenurile de cadmiu se autocomplexează:



$$2CdX_2 \rightleftharpoons Cd[CdX_4]; \ X = Cl, Br, I;$$



$$3CdX_2 \rightleftharpoons Cd[CdX_3]_2$$

Acest fenomen explică solubilitatea dihalogenurilor de cadmiu şi faptul că în soluţie sînt puţin disociate. În stare anhidră şi diclorura de cupru este considerată ca un autocomplex, $Cu[CuCl_4]$.

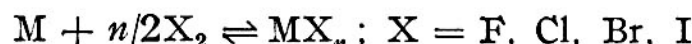
22.8. Obţinerea halogenurilor metalice

Minereuri de compuşi halogenaţi. Printre puţinele halogenuri metalice care s-au acumulat în natură sub formă de zăcăminte sau în apele mărilor şi oceanelor, se află clorura de sodiu şi într-o mai mică măsură clorurile de potasiu şi magneziu. Alături de ele se găsesc cantităţi apreciabile de bromuri şi ioduri. Se menţionează că fluorurile nu se găsesc în apele marine. În schimb ele se extrag sub formă de fluoruri (CaF_2) şi criolită (Na_3AlF_6) din zăcăminte minerale.

Cele mai mari depozite naturale le formează clorura de sodiu (sarea gemă), impurificată în partea superioară cu cloruri de potasiu (silvina), clorură dublă de magneziu şi potasiu (carnalita). Acestea se prezintă sub formă de corpuri diapirice de forme foarte diferite (masive izometrice neregulate, cilindroizi, corpuri sub formă de ciupercă sau pană etc.) situate la adîncimi de zeci sau sute de metri şi care uneori ies la suprafaţă, sarea extrăgîndu-se fie prin procedee miniere (galerii, puţuri), sub formă de blocuri şi bulgări, fie cu ajutorul sondelor sub formă de soluţii concentrate care se trimit prin conducte (saleducte), în vederea industrializării pe marile platforme de produse clorosodice. În ţările lipsite de zăcăminte de sare gemă, ea se extrage prin evaporarea apelor marine şi apoi se purifică. La noi în ţară, clorura de sodiu, principală materie primă în industria chimică, se exploatează în salinele de la Ocna Dej, Ocna Sibiu, Praid, Uioara, Ocnele Mari, Slănic, Doftana etc. Marea majoritate a halogenurilor metalice nu au avut condiţii favorabile pentru a forma zăcăminte naturale. Din această cauză ele se obţin pe cale sintetică.

Metode de sinteză a halogenurilor. Numeroasele metode de sinteză utilizate în vederea obţinerii halogenurilor metalice pot fi clasificate după cum urmează:

Metode bazate pe acţiunea halogenilor asupra pulberilor metalice, la temperaturi ce variază în funcţie de natura metalului şi a halogenului, urmărind obţinerea de halogenuri anhidre, în stări de oxidare înalte:



$$M + n/2X_2 \rightleftharpoons MX_n; \ X = F, Cl, Br, I$$

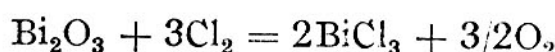
De exemplu:



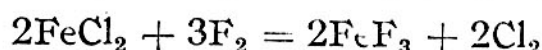
$$Cr + 3/2Cl_2 = CrCl_3$$

Metoda se utilizează, mai ales, în cazul halogenurilor cu mare tendință de hidroliză. La unele metale (Nb, Ta), produșii de reacție, indiferent de natura halogenului, corespund stărilor celor mai înalte de oxidare. La alte metale (V, Mn etc.) halogenurile obținute se află în stări de oxidare diferite, în funcție de natura halogenului. Caracteristic este faptul că, în general, aproape la toate metalele, fluorurarea corespunde celor mai înalte stări de oxidare, iar compușii cu iod stărilor de oxidare inferioare. Astfel, în cazul tratării vanadiului cu halogeni, la cald, în funcție de natura halogenului se obțin: VF_5, VCl_4, VBr_3 și VI_2. Deosebiri de comportare se observă și între elementele aceleiași grupe. De exemplu în reacția cu fluorul, elementele din grupa manganului trec în: MnF_4, TcF_6, ReF_7, iar cu clorul, în: $MnCl_2$, $TcCl_4$ și $ReCl_6$.

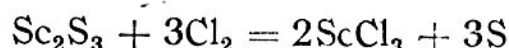
Acțiunea halogenilor asupra unor compuși ai metalelor, cum sînt oxizii, halogenurile, sulfurile, carburile, azoturile etc., la cald:



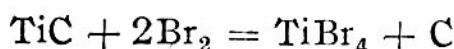
$$Bi_2O_3 + 3Cl_2 = 2BiCl_3 + 3/2O_2$$



$$2FeCl_2 + 3F_2 = 2FeF_3 + 2Cl_2$$



$$Sc_2S_3 + 3Cl_2 = 2ScCl_3 + 3S$$

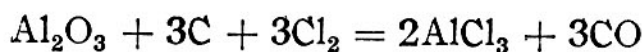


$$TiC + 2Br_2 = TiBr_4 + C$$



$$TaN + 5/2Cl_2 = TaCl_5 + 1/2N_2$$

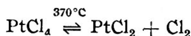
Un caz particular de obținere a clorurilor anhidre îl constituie halogenarea oxizilor în prezența carbonului:



$$Al_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2AlCl_3 + 3CO$$

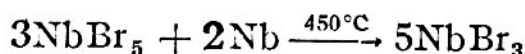
Pe această cale se prepară $CrCl_3$, $BeCl_2$, tetraclorurile de Ti, Zr, Hf și altele.

Disocierea termică a halogenurilor în stare de oxidare superioară, în halogenuri inferioare, mai termostabile. De exemplu:

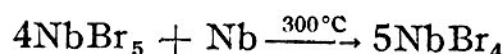


$$PtCl_4 \overset{370°C}{\rightleftharpoons} PtCl_2 + Cl_2$$

Reducerea halogenurilor superioare stabile, la temperaturi controlate, în halogenuri inferioare:

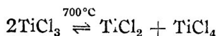


$$3NbBr_5 + 2Nb \xrightarrow{450°C} 5NbBr_3$$



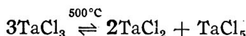
$$4NbBr_5 + Nb \xrightarrow{300°C} 5NbBr_4$$

Disproporționarea unor halogenuri care conțin metalul într-o stare de oxidare intermediară este o altă metodă care poate fi utilizată, atunci cînd unul din produșii de reacție poate fi separat concomitent prin distilare. De exemplu, prin încălzirea triclorurii de titan la 700°C, se formează diclorură (p.f. 1479°C) și tetraclorură (p.f. 136,5°C):



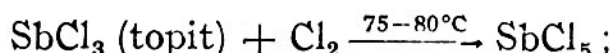
$$2TiCl_3 \overset{700°C}{\rightleftharpoons} TiCl_2 + TiCl_4$$

Cele două cloruri se separă cu uşurinţă prin distilare, pe baza diferenţei dintre temperaturile de fierbere. În mod asemănător se separă pentaclorura de tantal rezultată la disproporţionarea triclorurii prin sublimare în vid la 500°C:

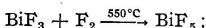


$$3TaCl_3 \overset{500^\circ C}{\rightleftharpoons} 2TaCl_2 + TaCl_5$$

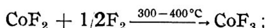
Oxidarea halogenurilor inferioare cu halogenul corespunzător se utilizează, mai ales, în cazurile în care halogenurile superioare nu se pot obţine prin sinteză, direct din elemente. Reacţiile au loc la temperaturi determinate de natura metalelor şi a halogenilor utilizaţi. De exemplu:



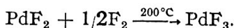
$$SbCl_3\ (topit) + Cl_2 \xrightarrow{75-80^\circ C} SbCl_5;$$



$$BiF_3 + F_2 \xrightarrow{550^\circ C} BiF_5;$$

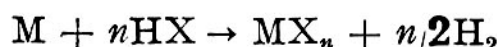


$$CoF_2 + 1/2F_2 \xrightarrow{300-400^\circ C} CoF_3;$$



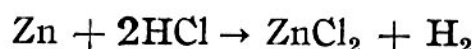
$$PdF_2 + 1/2F_2 \xrightarrow{200^\circ C} PdF_3.$$

Acţiunea hidracizilor halogenilor asupra metalelor cu potenţiale de oxidare pozitive, cu degajare de hidrogen, conform reacţiei generale:



$$M + nHX \rightarrow MX_n + n/2H_2$$

În funcţie de specia metalică şi de hidracidul utilizat, astfel de reacţii au loc la rece sau la cald. Pe această cale se obţine diclorura de zinc şi hidrogenul molecular în aparatul Kipp, în laborator:



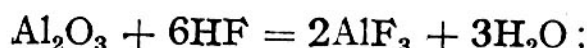
$$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$$

Metalele cu potenţiale de oxidare negative, cum ar fi cuprul, pot reacţiona cu acidul clorhidric în prezenţa oxigenului:

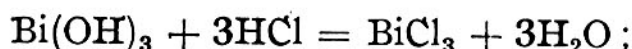


$$2Cu + 2HCl + 1/2O_2 \rightarrow 2CuCl + H_2O$$

Tratarea unor compuşi ai metalelor (oxizi, hidroxizi, carbonaţi, sulfuri etc.) *cu hidracizi ai halogenilor.* De exemplu:



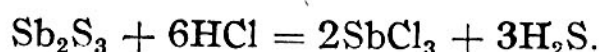
$$Al_2O_3 + 6HF = 2AlF_3 + 3H_2O;$$



$$Bi(OH)_3 + 3HCl = BiCl_3 + 3H_2O;$$

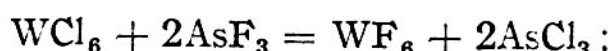


$$MnCO_3 + 2HCl = MnCl_2 + CO_2 + H_2O;$$

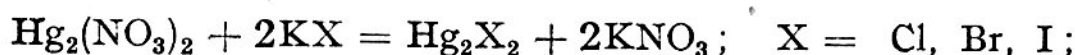


$$Sb_2S_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2S.$$

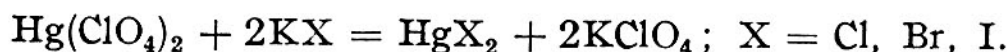
Prin reacţii de dublu schimb între săruri ale unui metal dat şi halogenuri ale altor elemente. De exemplu:



$$WCl_6 + 2AsF_3 = WF_6 + 2AsCl_3;$$



$$Hg_2(NO_3)_2 + 2KX = Hg_2X_2 + 2KNO_3; \quad X = Cl,\ Br,\ I;$$

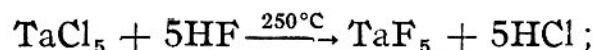


$$Hg(ClO_4)_2 + 2KX = HgX_2 + 2KClO_4; \quad X = Cl,\ Br,\ I.$$

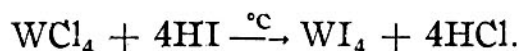
Astfel de reacţii pot avea loc şi cu hidracizi ai halogenilor. De exemplu :



$$MoBr_3 + 3HX \xrightarrow{600°C} MoX_3 + 3HBr ; \; X = F, \; Cl ;$$



$$TaCl_5 + 5HF \xrightarrow{250°C} TaF_5 + 5HCl ;$$



$$WCl_4 + 4HI \xrightarrow{°C} WI_4 + 4HCl.$$

22.9. Întrebuinţări

În general, halogenurile se folosesc la prepararea celorlalte combinaţii ale metalelor, în special a compuşilor coordinativi şi ca agenţi de halogenare. Dintre ele, cea mai mare importanţă o are clorura de sodiu, materie primă pentru industria chimică, la fabricarea produselor clorosodice (clor, acid clorhidric, hidroxid, carbonat şi sulfat de sodiu etc.) şi pentru alte ramuri industriale (industria alimentară, metalurgică, coloranţi, săpunuri, tăbăcărie, medicină, optică etc.).

După ea, ca importanţă, se situează clorura de potasiu, utilizată la fabricarea îngrăşămintelor pentru agricultură şi fluorura de sodiu, la prepararea criolitei, materie primă pentru obţinerea aluminiului pe cale electrolitică.

Numeroase halogenuri se folosesc în calitate de catalizatori ($BeCl_2$, $CaCl_2$, $HgCl_2$, trihalogenuri de lantanoide) şi agenţi de condensare în chimia organică ($ZnCl_2$), la sinteze Friedel-Crafts, ($AlCl_3$, $BeCl_2$), la impregnarea ţesăturilor şi lemnului (NaF, $ZnCl_2$, $MgCl_2$, $CaCl_2$), în medicină ($ZnCl_2$, $HgCl_2$, LiBr, NaBr, KBr etc.), la combaterea dăunătorilor în agricultură (NaF), ca fungicide ($HgCl_2$), în industria frigorifică ($CaCl_2$), la decaparea metalelor ($ZnCl_2$), la prepararea cimentului Sorel ($MgCl_2$), la confecţionarea creuzetelor utilizate în metalotermie (CaF_2), activatori ai substanţelor luminofore (LnX_3) şi altele. Halogenurile de argint stau la baza preparării materialelor fotosensibile, clorura de calciu este un excelent agent de uscare a gazelor şi lichidelor, iar $RaBeF_4$ este o importantă sursă de neutroni de laborator.

23. Clase speciale de compuşi coordinativi

23.1. Metalcarbonili şi derivaţi

Compuşi speciali ai metalelor tranziţionale cu monoxidul de carbon coordinat ca ligand, metalcarbonilii s-au afirmat ca o clasă modernă de substanţe de sinteză fină, cu adînci implicaţii teoretice şi practice.

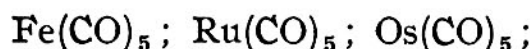
După numărul şi felul componenţilor, ei se pot clasifica în ***binari*** sau ***nesubstituiţi***, atunci cînd conţin numai metal şi monoxid de carbon şi *micşti* sau *substituiţi* cînd alături de monoxidul de carbon se găsesc şi alte specii de liganzi coordinaţi cum sînt: amine, fosfine, arsine, ciclopentadienilul şi alte molecule organice.

După numărul de atomi metalici prezenţi în moleculă, cei binari se pot clasifica în:

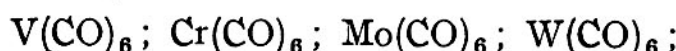
— *metalcarbonili mononucleari* de tipul $M(CO)_n$, unde $n = 4$, 5 şi 6 şi anume:



$Ni(CO)_4$;



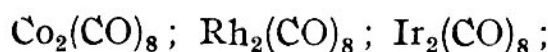
$Fe(CO)_5$; $Ru(CO)_5$; $Os(CO)_5$;



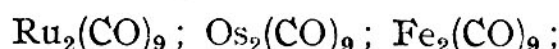
$V(CO)_6$; $Cr(CO)_6$; $Mo(CO)_6$; $W(CO)_6$;

— *metalcarbonili polinucleari şi anume:*

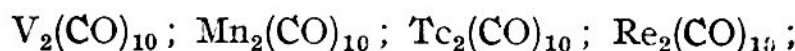
— dinucleari de tip $M_2(CO)_y$; $y = 8$, 9 şi 10:



$Co_2(CO)_8$; $Rh_2(CO)_8$; $Ir_2(CO)_8$;



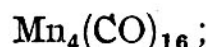
$Ru_2(CO)_9$; $Os_2(CO)_9$; $Fe_2(CO)_9$;



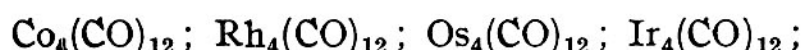
$V_2(CO)_{10}$; $Mn_2(CO)_{10}$; $Tc_2(CO)_{10}$; $Re_2(CO)_{10}$;

— trinucleari: $Fe_3(CO)_{12}$; $Ru_3(CO)_{12}$; $Os_3(CO)_{12}$;

— tetranucleari:

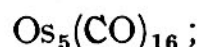


$$Mn_4(CO)_{16};$$



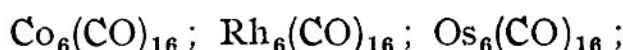
$$Co_4(CO)_{12};\ Rh_4(CO)_{12};\ Os_4(CO)_{12};\ Ir_4(CO)_{12};$$

— pentanucleari:



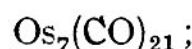
$$Os_5(CO)_{16};$$

— hexanucleari:



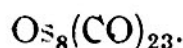
$$Co_6(CO)_{16};\ Rh_6(CO)_{16};\ Os_6(CO)_{16};$$

— heptanucleari:



$$Os_7(CO)_{21};$$

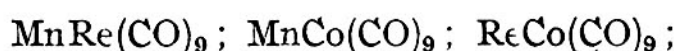
— octanucleari:



$$Os_8(CO)_{23}.$$

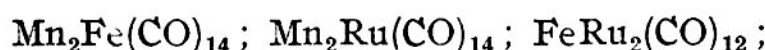
În cadrul metalcarbonililor polinucleari s-au sintetizat şi derivaţi heteronucleari care conţin două metale de specii diferite:

— binucleari:

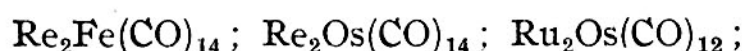


$$MnRe(CO)_9;\ MnCo(CO)_9;\ ReCo(CO)_9;$$

— trinucleari:

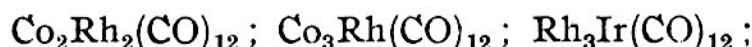


$$Mn_2Fe(CO)_{14};\ Mn_2Ru(CO)_{14};\ FeRu_2(CO)_{12};$$



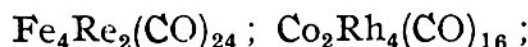
$$Re_2Fe(CO)_{14};\ Re_2Os(CO)_{14};\ Ru_2Os(CO)_{12};$$

— tetranucleari:



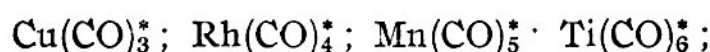
$$Co_2Rh_2(CO)_{12};\ Co_3Rh(CO)_{12};\ Rh_3Ir(CO)_{12};$$

— hexanucleari:

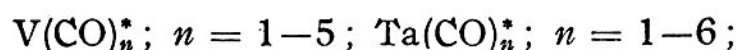


$$Fe_4Re_2(CO)_{24};\ Co_2Rh_4(CO)_{16};$$

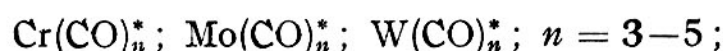
Prin metode criochimice, la temperaturi foarte joase, s-au obţinut şi alţi metalcarbonili, atît de nestabili încît nu pot fi izolaţi în condiţii obişnuite, şi anume:



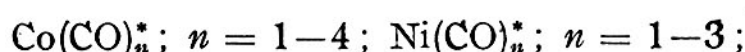
$$Cu(CO)_3^*;\ Rh(CO)_4^*;\ Mn(CO)_5^* \cdot\ Ti(CO)_6^*;$$



$$V(CO)_n^*;\ n = 1-5;\ Ta(CO)_n^*;\ n = 1-6;$$



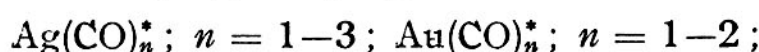
$$Cr(CO)_n^*;\ Mo(CO)_n^*;\ W(CO)_n^*;\ n = 3-5;$$



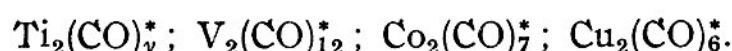
$$Co(CO)_n^*;\ n = 1-4;\ Ni(CO)_n^*;\ n = 1-3;$$



$$Pd(CO)_n^*;\ Pt(CO)_n^*;\ n = 1-4;$$



$$Ag(CO)_n^*;\ n = 1-3;\ Au(CO)_n^*;\ n = 1-2;$$



$$Ti_2(CO)_y^*;\ V_2(CO)_{12}^*;\ Co_2(CO)_7^*;\ Cu_2(CO)_6^*.$$

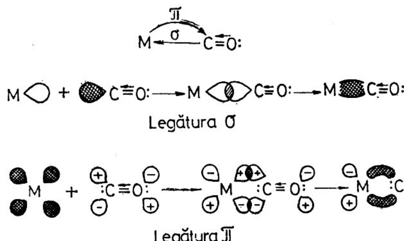


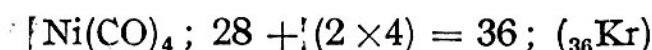
Fig. 23.1. Modul de formare a legăturilor metal-carbon în metal-carbonili.

Structural, metalcarbonilii se caracterizează prin faptul că în majoritatea cazurilor, atomul, respectiv atomii metalici se află în stare de oxidare joasă, de obicei zero sau 1+.

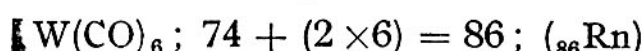
Aşa cum s-a arătat mai înainte (v. capacitatea metalelor de a forma combinaţii complexe), prin donare directă a unei perechi de electroni de la monoxidul de carbon la metal, se stabileşte o legătură σ, iar prin donare inversă de electroni, de la metal la ligand, apare şi o legătură π-dativă (fig. 23.1).

Dealtfel, molecula de monoxid de carbon se poate lega de metale în trei feluri diferite: ca grupă terminală M—CO, cînd se leagă de un singur atom de metal; ca punte simetrică între doi atomi metalici M—CO—M şi ca punte simetrică trimetalică, legată simultan de trei atomi metalici (fig. 23.2).

Cu excepţia $V(CO)_6$, în cadrul metalcarbonililor nesubstituiţi, prin donare de perechi de electroni, moleculele de monoxid de carbon, formal, completează configuraţia electronică a metalului pînă se ajunge la configuraţia gazului rar următor. De exemplu:



$Ni(CO)_4$; $28 + (2 \times 4) = 36$; ($_{36}Kr$)



$W(CO)_6$; $74 + (2 \times 6) = 86$; ($_{86}Rn$)

Geometria moleculară a metalcarbonililor mononucleari cea mai frecventă pentru numerele de coordinare 4, 5, 6 este: tetraedrică, bipiramidă-trigonală şi octaedrică (fig. 23.3).

Metalcarbonilii dinucleari cuprind trei tipuri structurale de bază: $M_2(CO)_8$; M = Co, Rh, Ir, cu două legături în punte bimetalice; $M_2(CO)_9$; M = Fe, Ru, Os, cu trei legături în punte bimetalice şi $M_2(CO)_{10}$; M = Mn, Tc, Re, fără legături în punte (fig. 23.4).

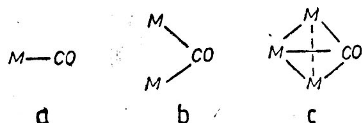


Fig. 23.2. Posibilităţi de legare a moleculei de monoxid de carbon în metalcarbonili:

a — grupă terminală; *b* — punte între doi atomi metalici; *c* — punte între trei atomi metalici.

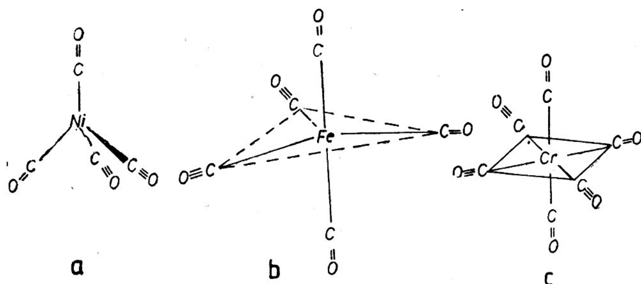


Fig. 23.3. Structuri ale metalcarbonililor mononucleari:
a — tetraedrică; *b* — bipiramidă-trigonală; *c* — octaedrică.

Fig. 23.4. Tipuri structurale de metalcarbonili dinucleari:
a — $Co_2(CO)_8$; *b* — $Fe_2(CO)_9$; *c* — $Mn_2(CO)_{10}$.

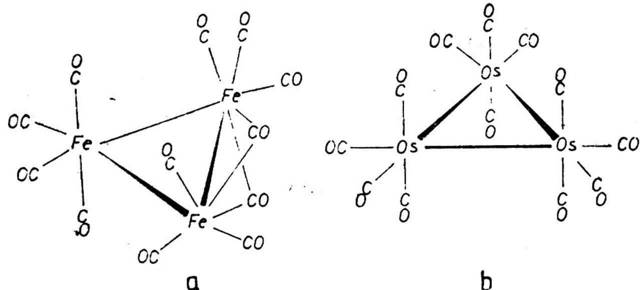


Fig. 23.5. Structuri ale unor metalcarbonili trinucleari:
a — $Fe_3(CO)_{12}$; *b* — $Os_3(CO)_{12}$.

Metalcarbonilii trinucleari de tipul $M_3(CO)_{12}$, unde M = Fe, Ru, Os, conțin triunghiuri trimetalice, dar cu modalități de coordinare a monoxidului de carbon diferite (fig. 23.5).

La fel și metalcarbonilii tetranucleari de tipul $M_4(CO)_{12}$; M = Co, Rh, Os și Ir, în care atomii metalici alcătuiesc o cușcă tetraedrică, se deosebesc după modul de coordinare a monoxidului de carbon (fig. 23.6).

Prototipul structural al metalcarbonililor hexanucleari este $Rh_6(CO)_{16}$, în care atomii metalici formează o cușcă octaedrică, iar de fiecare atom metalic sînt legate cîte două molecule de monoxid de carbon terminale.

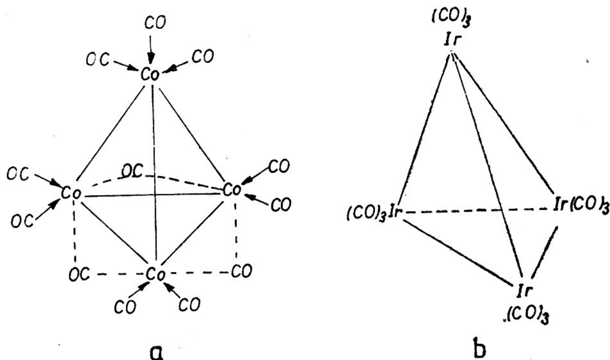


Fig. 23.6. Structuri ale unor metalcarbonili tetranucleari:
a — $Co_4(CO)_{12}$; *b* — $Ir_4(CO)_{12}$.

Totodată se mai găsesc patru punți CO care leagă simultan cîte trei atomi metalici, fiind dispuse pe fețele alternative ale octaedrului (fig. 23.7).

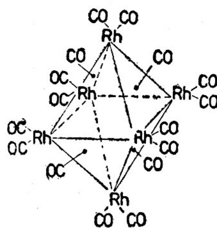
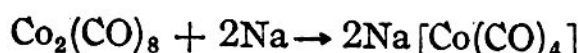


Fig. 23.7. Prototipul structural al metalcarbonililor hexanucleari: $Rh_6(CO)_{16}$.

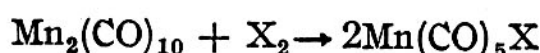
Proprietăți fizice și chimice. Metalcarbonilii sînt substanțe cristaline, cu excepția $Ni(CO)_4$ și $Fe(CO)_5$ — lichide, ușor volatile și inflamabile. Pentacarbonilul de osmiu și $Mn_2(CO)_{10}$ sînt volatile chiar la temperatura camerei, iar tetracarbonilul de nichel la 43°C. Spre deosebire de metalcarbonilii mononucleari care la încălzire puternică se descompun în metal și monoxid de carbon, cei polinucleari sublimează în vid sau în atmosferă de CO. Metalcarbonilii, în special $Fe(CO)_5$ și $Ni(CO)_4$, se caracterizează printr-o mare toxicitate și reactivitate.

Prin tratare cu sodiu metalic dizolvat în amoniac lichid, se reduc la anioni metalcarbonilici:



$$Co_2(CO)_8 + 2Na \rightarrow 2Na[Co(CO)_4]$$

iar sub acțiunea halogenilor trec în halogenuri metalcarbonilice:

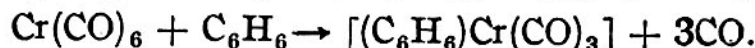


$$Mn_2(CO)_{10} + X_2 \rightarrow 2Mn(CO)_5X$$

Monoxidul de carbon coordinat poate fi substituit prin reacții cu: amine, fosfine, arsine, stibine, tioeteri, sau cu molecule organice nesaturate ori aromatice. De exemplu:

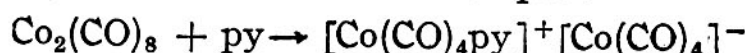


$$Ni(CO)_4 + 2PR_3 \rightarrow [Ni(CO)_2(PR_3)_2] + 2CO;$$



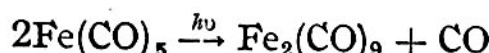
$$Cr(CO)_6 + C_6H_6 \rightarrow [(C_6H_6)Cr(CO)_3] + 3CO.$$

Prin tratare cu piridină dau reacții de disproporționare cu formare de anioni și cationi metalcarbonilici. De exemplu:



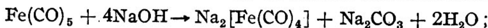
$$Co_2(CO)_8 + py \rightarrow [Co(CO)_4py]^+[Co(CO)_4]^-$$

Pe cale termică sau fotochimică, metalcarbonilii mononucleari, prin policondensare, trec în metalcarbonili polinucleari:

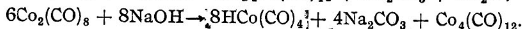


$$2Fe(CO)_5 \xrightarrow{h\nu} Fe_2(CO)_9 + CO$$

Spre deosebire de metalcarbonilii mononucleari care prin tratare cu hidroxizi alcalini dau săruri ale hidrurilor metalcarbonilice, metalcarbonilii polinucleari se transformă direct în hidruri metalcarbonilice:



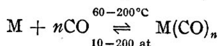
$$Fe(CO)_5 + 4NaOH \rightarrow Na_2[Fe(CO)_4] + Na_2CO_3 + 2H_2O;$$



$$6Co_2(CO)_8 + 8NaOH \rightarrow 8HCo(CO)_4 + 4Na_2CO_3 + Co_4(CO)_{12}.$$

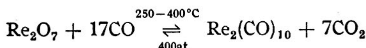
Sinteza metalcarbonililor se poate face pe mai multe căi:

— *pe cale directă* (procedeul Mond), cînd se tratează pulberea metalică cu monoxid de carbon la temperaturi și presiuni determinate:

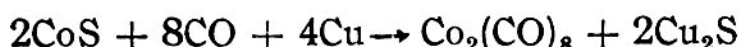


$$M + nCO \underset{10-200\ at}{\overset{60-200°C}{\rightleftharpoons}} M(CO)_n$$

— *prin reducerea ionului metalic concomitent cu carbonilarea lui,* de exemplu:

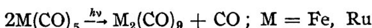


$$Re_2O_7 + 17CO \underset{400at}{\overset{250-400°C}{\rightleftharpoons}} Re_2(CO)_{10} + 7CO_2$$



$$2CoS + 8CO + 4Cu \rightarrow Co_2(CO)_8 + 2Cu_2S$$

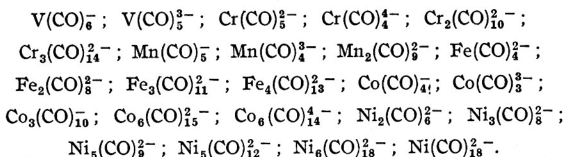
— *prin transformarea carbonililor mononucleari* sub acţiunea radiaţiilor UV:



$$2M(CO)_5 \xrightarrow{h\nu} M_2(CO)_9 + CO\text{ ; } M = Fe,\ Ru$$

23.1.1. Anioni metalcarbonilici

În afară de metalcarbonilii neutri se cunosc şi anioni metalcarbonili mono- şi polinucleari ai metalelor tranziţionale din grupele V*B*—VIII*B*. Spre exemplificare prezentăm anionii metalcarbonilici ai metalelor tranziţionale **3*d***:



$$V(CO)_6^- ;\ V(CO)_5^{3-} ;\ Cr(CO)_5^{2-} ;\ Cr(CO)_4^{4-} ;\ Cr_2(CO)_{10}^{2-} ;$$

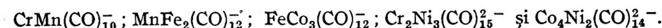
$$Cr_3(CO)_{14}^{2-} ;\ Mn(CO)_5^- ;\ Mn(CO)_4^{3-} ;\ Mn_2(CO)_9^{2-} ;\ Fe(CO)_4^{2-} ;$$

$$Fe_2(CO)_8^{2-} ;\ Fe_3(CO)_{11}^{2-} ;\ Fe_4(CO)_{13}^{2-} ;\ Co(CO)_4^- ;\ Co(CO)_3^{3-} ;$$

$$Co_3(CO)_{10}^- ;\ Co_6(CO)_{15}^{2-} ;\ Co_6(CO)_{14}^{4-} ;\ Ni_2(CO)_6^{2-} ;\ Ni_3(CO)_8^{2-} ;$$

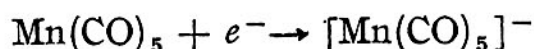
$$Ni_5(CO)_9^{2-} ;\ Ni_5(CO)_{12}^{2-} ;\ Ni_6(CO)_{18}^{2-} ;\ Ni(CO)_{18}^{2-} .$$

Se cunosc şi anioni heterobimetalici cum sînt:



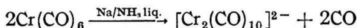
$$CrMn(CO)_{10}^- ;\ MnFe_2(CO)_{12}^- ;\ FeCo_3(CO)_{12}^- ;\ Cr_2Ni_3(CO)_{15}^{2-}\ \text{şi}\ Co_4Ni_2(CO)_{14}^{2-} .$$

Ei se obţin fie prin acceptarea de electroni de către metalcarbonilii mononucleari cu număr impar de electroni care tind să-şi completeze zona de gaz rar:



$$Mn(CO)_5 + e^- \rightarrow [Mn(CO)_5]^-$$

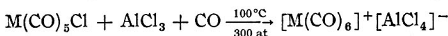
fie prin reacţii de reducere a unor metalcarbonili cu metale alcaline urmate de procese de condensare. De exemplu:



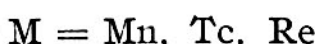
$$2Cr(CO)_6 \xrightarrow{Na/NH_3\ liq.} [Cr_2(CO)_{10}]^{2-} + 2CO$$

23.1.2. Cationi metalcarbonilici

Prin tratarea halogenurilor metalcarbonilice cu acizi Lewis puternici, se obţin cationi metalcarbonilici în cadrul unor săruri cu anioni mari voluminoşi. De exemplu:



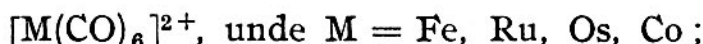
$$M(CO)_5Cl + AlCl_3 + CO \xrightarrow[300\ at]{100°C} [M(CO)_6]^+[AlCl_4]^-$$

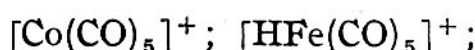


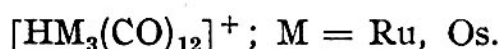
$$M = Mn,\ Tc,\ Re$$

Cele mai importante tipuri de cationi metalcarbonilici sînt:


$[M(CO)_6]^+$, unde M = Mn, Tc, Re;


$[M(CO)_6]^{2+}$, unde M = Fe, Ru, Os, Co;


$[Co(CO)_5]^+$; $[HFe(CO)_5]^+$;

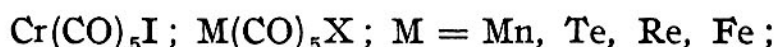

$[HM_3(CO)_{12}]^+$; M = Ru, Os.

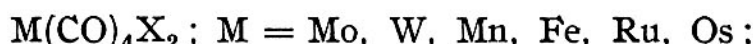
În general, stabilitatea lor crește de la metalele **3*d*** la cele **5*d***.

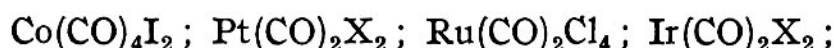
23.1.3. Halogenometalcarbonili

Combinațiile constituite din cationi metalcarbonilici și ioni de halogenură se numesc *halogenuri metalcarbonilice* și pot fi clasificate în următoarele tipuri fundamentale:

— halogenuri metalcarbonilice mononucleare:


$Cr(CO)_5I$; $M(CO)_5X$; M = Mn, Te, Re, Fe;


$M(CO)_4X_2$; M = Mo, W, Mn, Fe, Ru, Os;

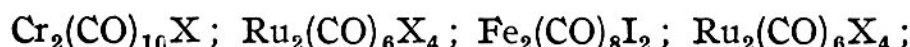

$Co(CO)_4I_2$; $Pt(CO)_2X_2$; $Ru(CO)_2Cl_4$; $Ir(CO)_2X_2$;

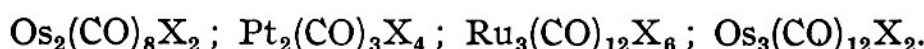
— halogenuri metalcarbonilice dimere:


$[M(CO)_4X_2]_2$; M = Mo, W; $[M(CO)_3X_2]_2$; M = Fe, Ru, Os;


$[Rh(CO)_2X]_2$; $[Pd(CO)X_2]_2$; $[Pt(CO)X_2]_2$;

— halogenuri metalcarbonilice polinucleare:


$Cr_2(CO)_{10}X$; $Ru_2(CO)_6X_4$; $Fe_2(CO)_8I_2$; $Ru_2(CO)_6X_4$;


$Os_2(CO)_8X_2$; $Pt_2(CO)_3X_4$; $Ru_3(CO)_{12}X_6$; $Os_3(CO)_{12}X_2$.

Halogenurile metalcarbonilice sînt substanțe cristaline variat colorate, solubile în solvenți organici cu solubilitate scăzută, care crește în ordinea Cl < Br < I, F. În contact cu apa se descompun, stabilitatea față de apă crescînd în ordinea: $Cl^- < Br^- < I^-$. În figura 23.8 se dau structurile unor halogenuri metalcarbonilice.

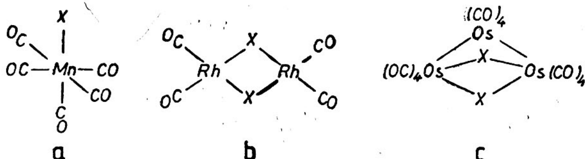
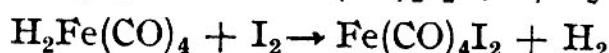


Fig. 23.8. Structurile unor halogenuri metalcarbonilice:
a — $Mn(CO)_5X$; X = Cl, Br, I; *b* — $Rh_2(CO)_4X_2$; *c* — $Os_3(CO)_{12}X_2$.

Se obțin prin tratarea halogenurilor metalice cu monoxid de carbon, la temperaturi înalte, sau prin reacția dintre halogeni cu metalcarbonili. De exemplu:



$$RuI_3 + 2CO \rightarrow Ru(CO)_2I_2 + 1/2I_2$$



$$H_2Fe(CO)_4 + I_2 \rightarrow Fe(CO)_4I_2 + H_2$$

23.1.4. Hidruri metalcarbonilice

Compușii rezultați prin înlocuirea parțială a grupărilor CO din metalcarbonili se numesc *hidruri metalcarbonilice* și ele au caracteristic hidrogenul legat direct de metal, ca ligand terminal sau în punte (fig. 23.9).

Principalele clase de hidruri metalcarbonilice pot fi grupate în:

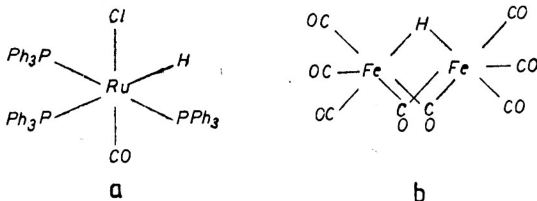
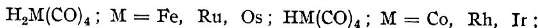
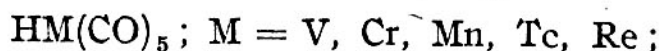


Fig. 23.9. Structura unor hidruri metalcarbonilice: *a* — $[HRuCl(CO)(PPh_3)_3]$; *b* — $[HFe_2(CO)_8]$.

— hidruri metalcarbonilice mononucleare:

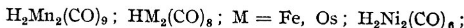


$H_2M(CO)_4$; M = Fe, Ru, Os; $HM(CO)_4$; M = Co, Rh, Ir;



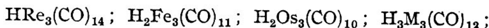
$HM(CO)_5$; M = V, Cr, Mn, Tc, Re;

— hidruri metalcarbonilice dinucleare:

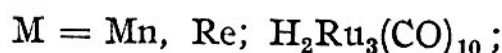


$H_2Mn_2(CO)_9$; $HM_2(CO)_8$; M = Fe, Os; $H_2Ni_2(CO)_6$;

— hidruri metalcarbonilice trinucleare:

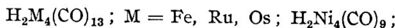


$HRe_3(CO)_{14}$; $H_2Fe_3(CO)_{11}$; $H_2Os_3(CO)_{10}$; $H_3M_3(CO)_{12}$;

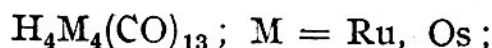


M = Mn, Re; $H_2Ru_3(CO)_{10}$;

— hidruri metalcarbonilice tetranucleare:



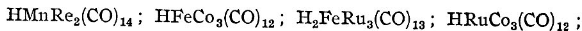
$H_2M_4(CO)_{13}$; M = Fe, Ru, Os; $H_2Ni_4(CO)_9$;



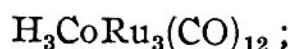
$H_4M_4(CO)_{13}$; M = Ru, Os;

— hexanucleare: $H_2Ru_6(CO)_{18}$.

Recent s-au sintetizat și hidruri metalcarbonilice heteronucleare:



$HMnRe_2(CO)_{14}$; $HFeCo_3(CO)_{12}$; $H_2FeRu_3(CO)_{13}$; $HRuCo_3(CO)_{12}$;



$H_3CoRu_3(CO)_{12}$;

Hidrurile metalcarbonilice sînt substanţe solide uşor volatile, care degajă vapori toxici, puţin solubile în apă, dar solubile în solvenţi organici. Caracterizate printr-o stabilitate mică şi o reactivitate apreciabilă, ele se remarcă şi prin caracterul reducător. În soluţii ele se comportă ca acizi, cu excepţia $H_2Ni_2(CO)_6$. Compuşii $HV(CO)_5$ şi $HCo(CO)_4$ se manifestă ca acizi tari, $HCo(CO)_4$ fiind de tăria acidului azotic. Reacţionează cu fosfinele terţiare care pot substitui grupele carbonil din poziţiile terminale şi cu hidrocarburile nesaturate.

Unele metale tranziţionale (Cr, Mo, W, Re, Tc, Co, Ni, Os, Ir) pot forma *anioni metalcarbonilici* izolabili, sub forma unor săruri alcaline. Aceştia pot fi:

— mononucleari: $[HOs(CO)_4]^-$

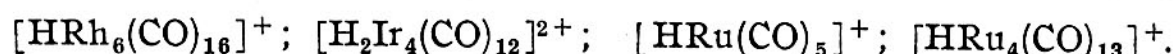
— dinucleari: $[HM_2(CO)_{10}]^-$; M = Cr, Mo, W; $[HMCr(CO)_{10}]^-$; M = Mo, W; $[HMoW(CO)_{10}]^-$, $[HFe_2(CO)_{11}]^-$, $[HFe_2(CO)_8]^-$, $[H_3Re_2(CO)_6]^-$, $[HNi_2(CO)_6]^-$;

— trinucleari: $[HRe_3(CO)_{12}]^{2-}$; $[H_2Re_3(CO)_{12}]^{2-}$;

— tetranucleari: $[H_6Re_4(CO)_{12}]^{2-}$, $[HIr_4(CO)_{11}]^-$, $[HNi_4(CO)_9]^-$;

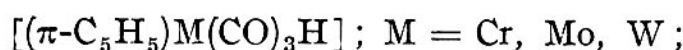
— hexanucleari: $[HCo_6(CO)_{15}]^-$.

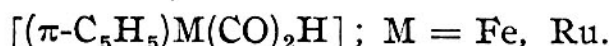
De asemenea, se cunosc şi unele *hidruri metalcarbonilice cationice*:


$[HRh_6(CO)_{16}]^+$; $[H_2Ir_4(CO)_{12}]^{2+}$; $[HRu(CO)_5]^+$; $[HRu_4(CO)_{13}]^+$.

Hidruri metalcarbonilice cu ciclopentadienil. Unele hidruri metalcarbonilice pot conţine şi una sau două grupări ciclopentadienil în structura lor.

Derivaţii cu o grupare ciclopentadienil sînt de tipul:


$[(\pi\text{-}C_5H_5)M(CO)_3H]$; M = Cr, Mo, W;


$[(\pi\text{-}C_5H_5)M(CO)_2H]$; M = Fe, Ru.

Substanţe uşor volatile şi uşor oxidabile în aer, ele sînt solubile în solvenţi organici. În general, stabilitatea termică creşte de la elementele 3*d* la cele 5*d*. Se comportă ca acizi slabi şi prin dizolvare în soluţii alcaline furnizează anioni stabili, ca de exemplu $[(\pi\text{-}C_5H_5)M(CO)_3]^-$.

Derivaţii cu două molecule ciclopentadienil, mai puţin numeroşi, pot fi grupaţi în:

— monomeri: $[(\pi\text{-}C_5H_5)_2TaH_3]$; $[(\pi\text{-}C_5H_5)_2MH_2]$; M = Mo, W; $[(\pi\text{-}C_5H_5)_2MH]$; M = Tc, Re;

— dimeri: $[(\pi\text{-}C_5H_5)_2TiH]_2$;

— polimeri: $[(\pi\text{-}C_5H_5)_2ZrH_2]_n$; $[(\pi\text{-}C_5H_5)_2Zr(AlH_4)H]_n$; $[(\pi\text{-}C_5H_5)_2ZrHMe]_n$.

Aceşti derivaţi sînt stabili la încălzire pînă la 140—160°C, alterabili în aer şi solubili în solvenţi organici.

În figura 23.10 se prezintă structura unor hidruri metalcarbonilice cu ciclopentadienilul.

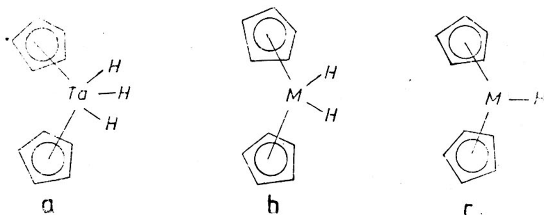


Fig. 23.10. Structura unor hidruri metalcarbonilice cu ciclopentadienilul: a — $[(\pi\text{-}C_5H_5)_2TaH_3]$; b — $[(\pi\text{-}C_5H_5)_2MH_2)]$; M = Mo, W; c — $[(\pi\text{-}C_5H_5)_2MH$; M = Tc, Re.

23.1.5. Metalcarbonili substituiţi cu liganzi organici

Prin substituirea parţială a grupărilor de monoxid de carbon cu liganzi organici, rezultă complecşi micşti cu valoroase aplicaţii practice, cum sînt:

Complecşi π-olefinici (fig. 23.11) cu olefine mono-, bi- sau tridentate. De exemplu:

— $[(\pi\text{-olefină})M(CO)_5]$ şi $[(\pi\text{-olefină})_2M(CO)_4]$; M = Mo, W, iar olefină = etilenă, propilenă, ciclohexenă;

— $[(\pi\text{-olefină})M(CO)_4]$; M = Cr, Mo, W; olefină = 1,3,5-ciclooctatrienă;

— $[(\pi\text{-olefină})Mo(CO)_3]$; olefină = *cis*-1,4,7-ciclononatriena;

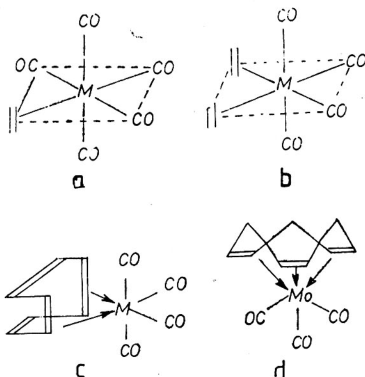
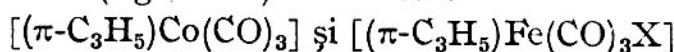


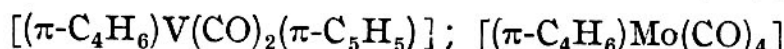
Fig. 23.11. Structura unor complecşi π-olefinici: a — $[(\pi\text{-olefină})M(CO)_5]$; M = Mo, W; b — $[(\pi\text{-olefină})_2M(CO)_4]$; M = Mo, W; c — $[(\pi\text{-olefină})M(CO)_4]$; M = Cr, Mo, W; olefină = 1,3,5-ciclooctatrienă; d — $[(\pi\text{-olefină})Mo(CO)_3]$ olefină = *cis*-1,4,7-ciclononatrienă.

Complecşi π-alilici (fig. 23.12) cum sînt :

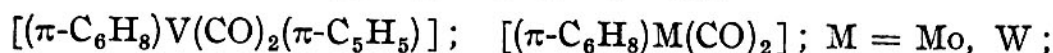

$[(\pi\text{-}C_3H_5)Co(CO)_3]$ şi $[(\pi\text{-}C_3H_5)Fe(CO)_3X]$

Complecşi π cu diene aciclice şi ciclice;

— butadiena şi dienele substituite: $[(\pi\text{-}C_4H_6)Fe(CO)_3]$;

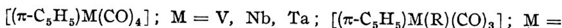

$[(\pi\text{-}C_4H_6)V(CO)_2(\pi\text{-}C_5H_5)]$; $[(\pi\text{-}C_4H_6)Mo(CO)_4]$

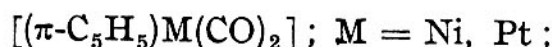
— dienele ciclice (ciclobutadiena, 1,3-ciclohexadiena, ciclopentadiena etc.): $[(\pi\text{-}C_4H_4)Fe(CO)_3]$; $[(\pi\text{-}C_6H_8)Fe(CO)_3]$;


$[(\pi\text{-}C_6H_8)V(CO)_2(\pi\text{-}C_5H_5)]$; $[(\pi\text{-}C_6H_8)M(CO)_2]$; M = Mo, W;

Complecşi π-ciclopentadienilmetalcarbonilici (fig. 23.13).

Practic toate metalele tranziţionale din grupele III*B*—VIII*B* pot forma astfel de compuşi. De exemplu:


$[(\pi\text{-}C_5H_5)M(CO)_4]$; M = V, Nb, Ta; $[(\pi\text{-}C_5H_5)M(R)(CO)_3]$; M = Cr, Mo, W; iar R = alchil; $[(\pi\text{-}C_5H_5)M(CO)_3]$; M = Mn, Tc, Re;


$[(\pi\text{-}C_5H_5)M(CO)_2]$; M = Ni, Pt;

Complecşi π-arenmetalcarbonilici (fig. 23.14) cu:

— benzen: $[(\pi\text{-}C_6H_6)M(CO)_3]$; M = Cr, Mo, W;

— cicloheptatriena: $[(\pi\text{-}C_7H_8)M(CO)_3]$; M = Cr, Mo, W, Fe;

— ciclooctatetraena: $[(\pi\text{-}C_8H_{10})M(CO)_3]$; M = Cr, Mo, W;

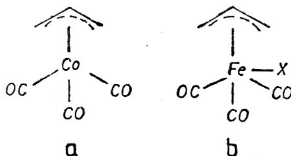


Fig. 23.12. Structura unor complecşi π-alilici:
a — $[(\pi\text{-}C_3H_5)Co(CO)_3]$; *b* — $[(\pi\text{-}C_3H_5)Fe(CO)_3X]$.

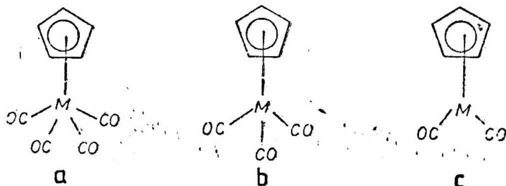


Fig. 23.13. Structura unor complecşi π-ciclopentadienil-metalcarbonilici:
a — $[(\pi\text{-}C_5H_5)M(CO)_4]$; M = V, Nb, Ta; *b* — $[(\pi\text{-}C_5H_5)M(CO)_3]$; M = Mn, Tc, Re; *c* — $[(\pi\text{-}C_5H_5)M(CO)_2]$; M = Ni, Pt.

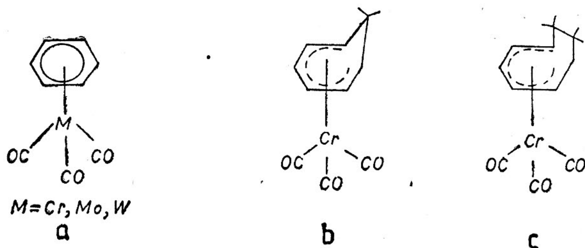


Fig. 23.14. Structura unor complecşi π-arenmetalcarbonilici:
a — $[(\pi\text{-}C_6H_6)M(CO)_3]$; M = Cr, Mo, W; b — $[(\pi\text{-}C_7H_8)Cr(CO)_3]$; c — $[(\pi\text{-}C_8H_{10})Cr(CO)_3]$.

Complecşi π-cicloheptatrieniilmetalcarbonilici:

$[(\pi\text{-}C_7H_7)V(CO)_3]$(fig. 23.15*a*) ; $[(\pi\text{-}C_7H_7)M(CO)_3]^+$; M = Cr, Mo, Fe.

Complecşi π-ciclooctatetraenmetalcarbonilici cu ciclooctatetraena:

$[(\pi\text{-}C_8H_8)Fe(CO)_3]$(fig. 23.15*b*) ; $[(\pi\text{-}C_8H_8)M_2(CO)_6]$; M = Tc, Ru.

23.1.6. Întrebuinţări ale metalcarbonililor şi derivaţilor lor

Prin disocierea termică a unor metalcarbonili se pot obţine pulberi metalice pure şi active (procedeul Mond). Pe această cale se prepară pulberile de nichel, fier şi crom.

Datorită grupării carbonil, foarte reactivă, metalcarbonilii şi derivaţii lor se utilizează ca agenţi de carbonilare în sinteza chimică, iar remarcabilele proprietăţi catalitice îi recomandă în cataliza omogenă a unor procese industriale, în reacţiile de oligomerizare, polimerizare, hidrogenare, hidroformilare, hidroxilare, oxidare sau izomerizare a unor substanţe organice.

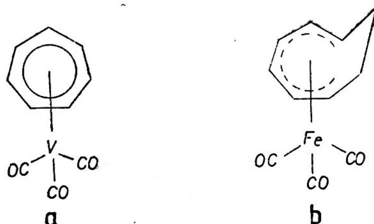


Fig. 23.15. Structura complecşilor:
a — $[(\pi\text{-}C_7H_7)V(CO)_3]$;
b — $[(\pi\text{-}C_8H_8)Fe(CO)_3]$.

23.2. Compuşi de tip cluster

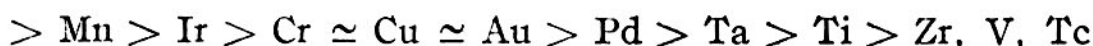
Compuşii de tip cluster sînt specii de combinaţii complexe polinucleare ce conţin minimum trei atomi metalici dispuşi într-un aranjament triunghiular, sau, în general, poliedric uniţi între ei prin legături metal-metal. Astfel de cuşti metalice sînt înconjurate de liganzi, printre care se numără halogenii, monoxidul de carbon, oxigenul, molecule organice şi alţii. Denumirea lor derivă din limba engleză, *cluster* însemnînd îngrămădire sau ciorchine.

Deşi se află abia în etapa de început, chimia acestui domeniu suscită un interes deosebit atît din punct de vedere teoretic cît şi practic.

După speciile de metale componente, clusterii se pot clasifica în homeo- respectiv heteronucleari, iar în cadrul fiecărei categorii se pot diferenţia, după numărul atomilor, în: tri-, tetra-, penta-, hexa- etc. nucleari. Dintre ei, cei mai frecvenţi sînt clusterii tetranucleari şi apoi cei trinucleari. În funcţie de capacitatea de a forma compuşi clusteri, metalele tranziţionale se înscriu în următoarea serie:



$$Fe > Co > Os > Ru > Pt > Ni > Rh > Re > Mo > W >$$



$$> Mn > Ir > Cr \simeq Cu \simeq Au > Pd > Ta > Ti > Zr,\ V,\ Tc$$

Sub unele aspecte, compuşii cluster se comportă asemănător unor suprafeţe metalice, putînd fi utilizaţi la investigarea anumitor proprietăţi metalice cum este activitatea catalitică. De aceea, compuşii cluster ai metalelor tranziţionale sînt priviţi ca specii intermediare între metalele în stare liberă şi compuşii simpli monometalici covalenţi.

Cu toate că aceşti compuşi prezintă o asemănare pronunţată cu starea metalică, multe din proprietăţile lor fizice sînt asemănătoare cu ale compuşilor covalenţi. Astfel, clusterii nu manifestă conductivitate metalică şi nici proprietăţi optice caracteristice metalelor.

O proprietate cu totul caracteristică clusterilor, denumită în literatura de specialitate *fluxionality*, se referă la mobilitatea unor liganzi prezenţi în molecula lor, în anumite condiţii de temperatură. De exemplu combinaţia $Co_4(CO)_{12}$ îşi deplasează toţi liganzii la temperatura camerei, pe cînd $Rh_4(CO)_{12}$ numai peste 60°C.

În general, ei se caracterizează prin reactivitate, proprietate care se datoreşte ligandului de monoxid de carbon, atunci cînd este legat ca grupă terminală. Acesta, polarizîndu-se pozitiv, este uşor atacat de reactivii nucleofili puternici (HO^-, RO^-).

Deşi se cunosc o serie de reacţii cu caracter general, reactivitatea lor este foarte diferită chiar la specii analoage, iar din cauza energiei lor scăzute, în unele sisteme, legăturile metal-metal se pot desface şi reface cu multă uşurinţă.

Totodată, compuşii cluster pot participa la o serie de reacţii fără afectarea scheletului metalic, cum sînt reacţiile de substituţie, de adiţie oxidativă, reacţii redox şi de tip acido-bazic.

Clusterii metalelor tranziţionale 3*d* au o stabilitate mai mică decît ai metalelor 4*d* şi 5*d*. Din această cauză, pe cînd la elementele tranzi-

ţionale din seria I-îi nu se pot obţine derivaţi substituiţi, la cele din seria II şi III s-au obţinut un număr mare de astfel de derivaţi.

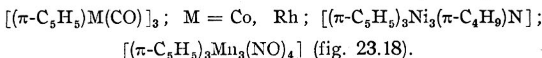
În general, substituţia liganzilor de carbonil se face uşor cu fosfine terţiare, fosfiţi şi izonitrili, pînă la specia trisubstituită.

Datorită faptului că aceşti compuşi reacţionează cu substanţele organice nesaturate, şi-au găsit utilizare practică în procese catalitice cum sînt hidrogenarea, izomerizarea şi oligomerizarea.

23.2.1. Compuşi cluster trinucleari

Un loc important în această grupă îl ocupă trihalogenurile de reniu, $(ReX_3)_3 \sim Re_3X_9$; X = Cl, Br, în realitate nişte trimeri, avînd atomii de reniu situaţi în plan, în colţurile unui triunghi echilateral (fig. 23.16). Caracterizaţi printr-o foarte mare stabilitate, menţinîndu-se chiar în stare de vapori (600°C), ei se regăsesc într-o serie de complecşi de tipul $M^I_3Re_3X_{12}$, $M^I_2Re_3X_{11}$; $M^IRe_3X_{10}$, unde $M^I = K^+, Rb^+, Cs^+, [Ph_4As]^+, [Et_4N]^+$ — cristale trigonale roşii puţin solubile în apă, precum şi în acizii $H[Re_3Cl_{10}]$ şi $H[Re_3Br_{10}]$. Tot în această grupă se încadrează metalcarbonilii trinucleari cu structură triunghiulară: $Fe_3(CO)_{12}$, $Ru_3(CO)_{12}$, $Os_3(CO)_{12}$, precum şi cei heteronucleari: $Mn_2Fe(CO)_{14}$, $Re_2Fe(CO)_{14}$, $Mn_2Ru(CO)_{14}$, $Re_2Os(CO)_{14}$ $FeRu_2(CO)_{12}$ şi $Ru_2Os(CO)_{12}$ (v. metalcarbonilii).

O subgrupă importantă este constituită din clusterii trimetalici conţinînd liganzi care funcţionează ca punte triplă, cum sînt cei de cobalt: $Co_3(CO)_9X$, unde X = S, Se, PR_3, RS (fig. 23.17), caracterizaţi prin mare stabilitate, datorită efectului de imobilizare exercitat de ligandul X care funcţionează ca punte triplă, conducînd la o puternică delocalizare a electronilor în moleculă. Prin substituirea parţială a moleculelor de monoxid de carbon în metalcarbonilii trinucleari cu molecule ciclopentadienil, s-au sintetizat clusteri trimetalici la cobalt, rodiu, nichel şi mangan de tipul:



$$[(\pi\text{-}C_5H_5)M(CO)]_3;\ M = Co,\ Rh;\ [(\pi\text{-}C_5H_5)_3Ni_3(\pi\text{-}C_4H_9)N];$$
$$[(\pi\text{-}C_5H_5)_3Mn_3(NO)_4]\ \text{(fig. 23.18)}.$$

De asemenea, se cunosc şi clusteri heteronucleari trinucleari, cum sînt: $FeCo_2(CO)_9X$; X = S, Se, Te, precum şi $PtM_2(CO)_9L$; $PtM_2(CO)_8L_2$, $PtM_2(CO)_7L_3$, $MPt_2(CO)_5L_3$ şi $MPt_2(CO)_4L_4$, unde M = Fe, Ru, Os.

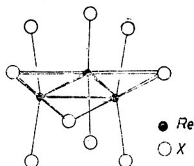


Fig. 23.16. Structura trimerilor trihalogenurilor de reniu $(ReX_3)_3 \sim Re_3X_9$.

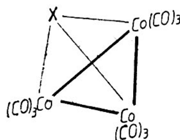


Fig. 23.17. Structura clusterilor trimetalici de tip $Co_3(CO)_9X$; X = S, Se, PR_3, RS.

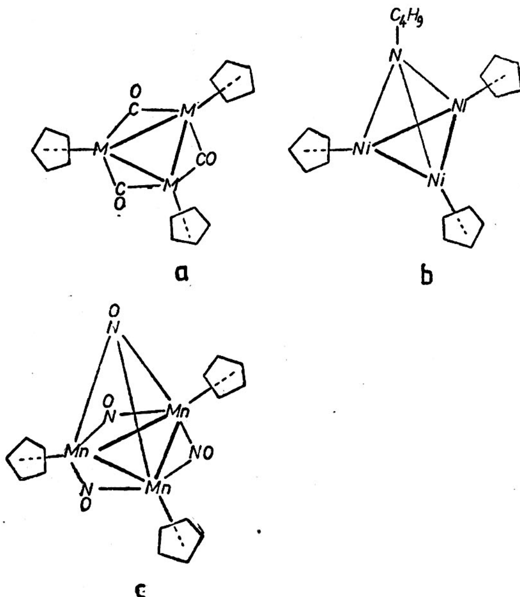


Fig. 23.18. Structura unor clusteri trimetalici substituiţi cu ciclopentadienil:
a — $[(\pi\text{-}C_5H_5)M(CO)]_3$; M = Co, Rh; *b* — $[(\pi\text{-}C_5H_5)_3Ni_3(\pi\text{-}C_4H_9)N]$; *c* — $[(\pi\text{-}C_5H_5)_3Mn_3(NO)_4]$.

23.2.2. Compuşi clusteri tetranucleari

Compuşii clusteri tetranucleari prezintă o mare varietate de structuri, cum sînt cele de tetraedru, romb îndoit (tip butterfly), tetraedru deschis, plan-pătrat şi dreptunghiular, cel mai frecvent aranjament al atomilor metalici fiind cel tetraedric. În această grupă se încadrează şi metalcarbonilii tetranucleari: $Mn_4(CO)_{16}$, $Co_4(CO)_{12}$, $Rh_4(CO)_{12}$, $Os_4(CO)_{12}$, $Ir_4(CO)_{12}$, şi analogii heteronucleari $Co_2Rh_2(CO)_{12}$, $Co_3Rh(CO)_{12}$, $Rh_3Ir(CO)_{12}$, care au atomii metalici situaţi după o structură tetraedrică regulată (v. metalcarbonilii).

Prin substituirea parţială a moleculelor de monoxid de carbon, în metalcarbonilii tetranucleari, cu elemente sau compuşi ai elementelor

nemetalice din grupele IV*A*—VI*A* (Si, S, Se, Te, SR, N_2, PR_3, AsR_3) sau cu molecule organice (π-C_5H_5, C_6H_6, C_8H_8 etc.), se obţin clusteri stabili cu structură tetraedrică, cum sînt: $[M_4(CO)_{12}(SR)_4]$, unde M = Mn, Re; şi $[Ir_4(CO)_9(PPh_3)_3]$ (fig. 23.19), ori tetramerii $[(\pi\text{-}C_5H_5)Fe(CO)]_4$ şi $[(\pi\text{-}C_5H_5)FeS]_4$ (fig. 23.20). Compusul $Co_4(CO)_{10}X_2$; X = S, Se, PPh_3 prezintă un aranjament dreptunghiular, iar compusul $Cu_4(CH_2)_4(SiMe_3)_4$ un aranjament plan-pătrat (fig. 23.21).

În compuşii cu acetilena şi olefinele, rezultă o structură de tetraedru „deschis", denumită *butterfly*, ca în cazul clusterului $Ru_4(CO)_{11}(C_8H_{10})$ fig. 23.22).

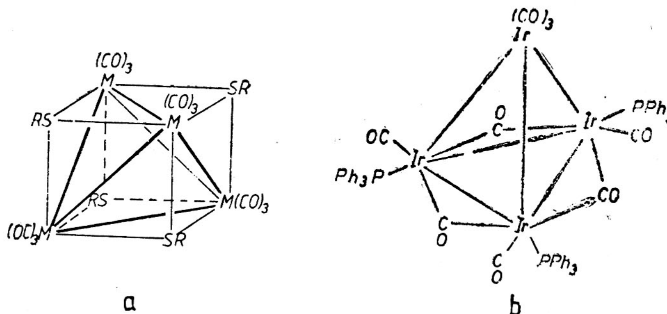


Fig. 23.19. Structura tetraedrică a unor clusteri tetranucleari: *a* — $[M_4(CO)_{12}(SR)_4]$; M = Mn, Re; *b* — $[Ir_4(CO)_9(PPh_3)_3]$.

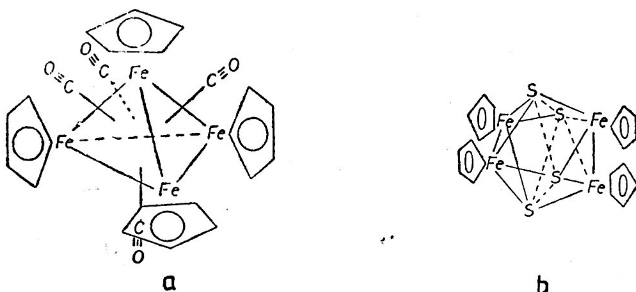


Fig. 23.20. Structura unor tetrameri de fier: *a* — $[(\pi\text{-}C_5H_5)Fe(CO)]_4$; *b* — $[(\pi\text{-}C_5H_5)FeS]_4$.

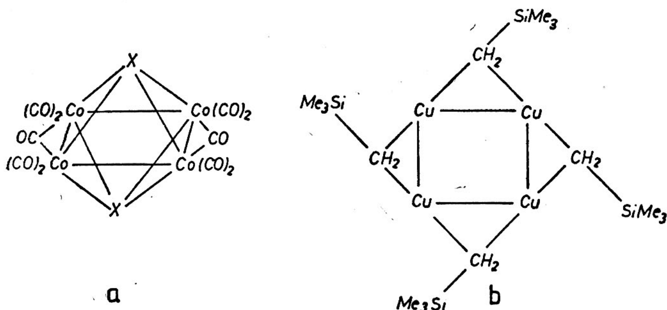


Fig. 23.21. Structura unor clusteri tetranucleari cu aranjament dreptunghiular sau plan-pătrat al atomilor metalici:
a — $[Co_4(CO)_{10}X_2]$; X = S, Se, PPh_3; *b* — $[Cu_4(CH_2)_4(SiMe_3)_4]$.

23.2.3. Compuşi clusteri hexanucleari

O grupă interesantă de clusteri hexanucleari o constituie dihalogenurile de molibden şi wolfram $(MX_2)_6 \sim (M_6X_{12})$, unde X = Cl, Br, I, în realitate hexameri, în care este prezent cationul $[M_6X_8]^{4+}$, în cadrul căruia atomii de metal sînt dispuşi octaedric în interiorul unui cub, avînd în colţuri liganzii (fig. 23.23).

Clusterii din această serie sînt substanţe amorfe sau cristaline, stabile în aer, se oxidează peste 250°C şi se descompun la încălzire puternică, disproporţionînd în metal şi pentahalogenură. Au caracter reducător, descompun apa şi hidracizii cu degajare de hidrogen şi se dizolvă uşor în hidroxizi alcalini, formînd compuşi de tipul $[M_6X_8](OH)_4$.

Tantalul (II) şi niobiul (II), de asemenea, formează clusteri, substanţe izomorfe nestoechiometrice de tipul $M_6X_{14}\cdot 8(7)H_2O$, unde X = Cl, Br, I. Ele au unitate structurală ionul $[M_6X_{12}]^{2+}$, care conţine şase atomi meta-

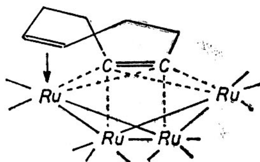


Fig. 23.22. Structura de tetraedru deschis „butterfly" a $Ru_4(CO)_{11}(C_8H_{10})$.

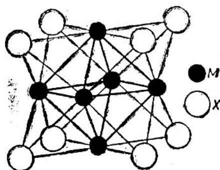


Fig. 23.23. Structura clusterilor de tipul $[M_6X_8]^{4+}$, unde M = Mo, W, iar X = Cl, Br, I.

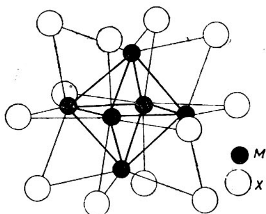


Fig. 23.24. Structura clusterilor de tip $[M_6X_{12}]^{2+}$, unde M = Nb, Ta, iar X = Cl, Br, I.

lici centrali cu simetrie octaedrică și legături metal-metal (fig. 23.24). Compușii de acest gen cristalizează în rețele stratificate formate din planuri bidimensionale, în cadrul cărora unitățile $[M_6X_{12}]^{2+}$ sînt legate de alte patru unități similare în plan, prin atomi de halogen suplimentari. Clusterii de niobiu sînt substanțe cristaline rombice, de culoare neagră strălucitoare și stabile în aer la temperatura ambiantă, cu excepția clorurii, greu solubile în apă și alcool. Clusterii de tantal se prezintă sub formă de cristale trigonale sau hexagonale, strălucitoare, de culoare închisă, cu excepția clorurii, ușor solubile în apă și alcool.

Metalcarbonilii hexanucleari: $Co_6(CO)_{16}$, $Rh_6(CO)_{16}$ și $Os_6(CO)_{16}$ au atomii metalici orînduiți după o simetrie octaedrică, iar speciile de anioni metalcarbonilici $Pt_6(CO)_{12}^{2-}$, $Rh_6(CO)_{15}^{2-}$și $Co_6(CO)_{15}^{2-}$după o simetrie de prismă trigonală (v. metalcarbonilii). Se cunosc compuși cluster cu un număr mai mare de atomi metalici, cum sînt: $Os_7(CO)_{21}$, $Rh_7(CO)_{16}^{3-}$, $Rh_{15}(CO)_{27}^{3-}$, $Rh_{13}(CO)_{24}H_2^{3-}$etc., care prezintă o importanță deosebită din cauza reactivității sporite.

Clusterii se remarcă prin proprietăți catalitice, fapt care le conferă numeroase utilizări în procese industriale, cum sînt cele de hidrogenare, hidroformilare, hidroxilare, oxidare, polimerizare și izomerizare, în chimia sintetică organică.

23.3. Compuși coordinativi cu molecule macrociclice — criptați

Anul 1967 se poate considera anul nașterii compușilor coordinativi ai cationilor metalici, avînd ca liganzi molecule macrociclice. Definiți de publicația lui Charles J. Pedersen, acești compuși se constituie ca unul din cele mai recente, mai captivante și fascinante domenii ale chimiei coordinative și supramoleculare. Pentru cercetările desfășurate ulterior și pentru rezultatele obținute în acest domeniu, C. J. Pedersen, Jean Marie Lehn (ambii din Franța) și Donald J. Cram (SUA) au fost distinși, în anul 1987, cu premiul Nobel pentru chimie.

Moleculele macrociclice apte a forma criptați cu ionii metalici sînt ansambluri constituite din cel puțin 9 atomi uniți între ei în inel, dintre care cel puțin 3 sînt atomi donori de electroni, ca de exemplu: oxigen, azot, sulf, fosfor. Principalele proprietăți ale acestor compuși sînt legate de prezența unei cavități în interiorul moleculei, în care pot fi înglobați ioni sau molecule neutre. De aici și denumirea lor de „crypta" = cavitate, grotă (l. latină) sau Κρυπτοσ = ascuns (l. greacă). Puternica dezvoltare a chimiei în ultimii ani a condus la sinteza unei mari varietăți de compuși macrociclici cu cele mai variate geometrii moleculare.

23.3.1. Clasificare

În linii mari aceşti liganzi pot fi clasificaţi în:

— *polieteri macrociclici sintetici de tip ,,coroană"*, sintetizaţi de Pedersen, care conţin 9—60 atomi în ciclu şi au cavităţi circulare, bidimensionale (fig. 23.25). Denumirea lor este dată de: natura grupelor din afara ciclului, numărul atomilor din ciclu, denumirea ,,coroană" şi numărul atomilor de oxigen din ciclu. De exemplu: dibenzo—18—coroană—6.

Polieterii macrociclici se remarcă prin capacitatea de a complexa cationi alcalini, alcalino-pămîntoşi şi unii cationi ai metalelor tranziţionale (fig. 23.26). Prin înlocuirea unei părţi din atomii de oxigen cu atomi de azot sau sulf, se obţin polieteri macrociclici heteronucleari, care se disting printr-o scădere a puterii de complexare;

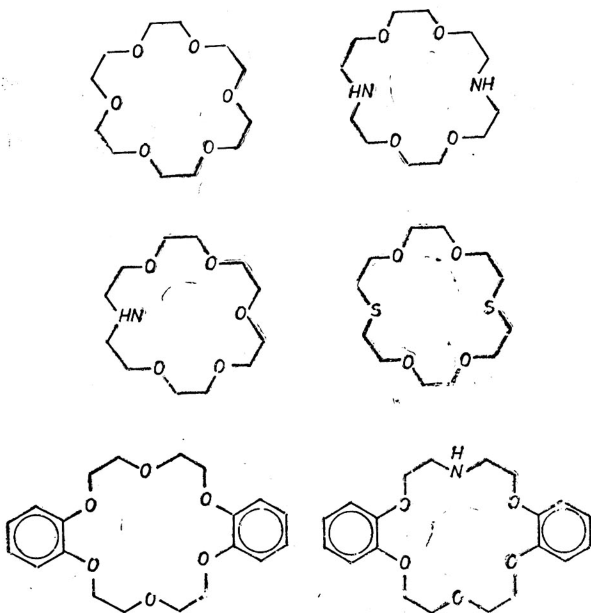


Fig. 23.25. Structura unor polieteri macrociclici de tip ,,coroană".

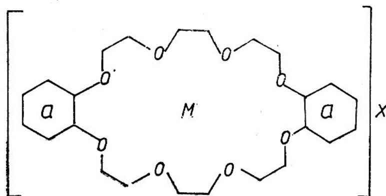


Fig. 23.26. Structura unor criptați metalici cu polieteri macrociclici, unde:

a este benzo-, ciclohexilen,-,2,3,-nafto-; X = I_3, SCN, iar M=Na, K, Rb, Cs, Tl (I), Ca, Sr, Ba, La, Ce (III).

— *liganzi macropoliciclici* sintetizați de Lehn, Sauvage și Dietrich, care conțin cavități intramoleculare tridimensionale sub forma unei cuști. În cadrul macrobiciclurilor (fig. 23.27), cei doi atomi de azot se află legați prin trei punți constituite dintr-un număr variabil de grupe ($-CH_2-CH_2-O-$), iar denumirea lor se face prin trei numere care se referă la numărul atomilor de oxigen din punți. De exemplu, ligandul din figura 23.28 va fi desemnat [2.2.2]. Introducerea unui al doilea ciclu conferă o mare rigiditate moleculei de ligand, realizînd un efect de cușcă „efect criptic" asupra cationului inclus, conferind criptaților o mare stabilitate și selectivitate. Notarea lor se face cu simbolul matematic al incluziunii $\subset$. De exemplu criptatul de sodiu se scrie: [$Na^+\subset$2.2.2].

Liganzii macrotriciclici (fig. 23.29) sînt constituiți din două macrocicluri legate prin două punți care realizează trei cavități: două laterale

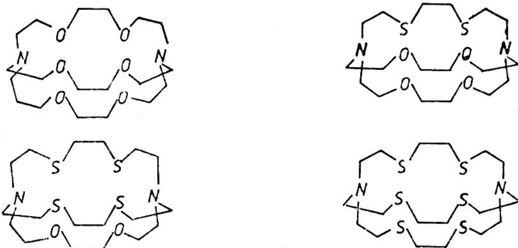


Fig. 23.27. Structurile unor liganzi macrobiciclici.

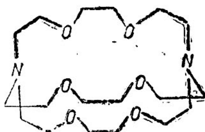


Fig. 23.28. Structura ligandului [2.2.2.].

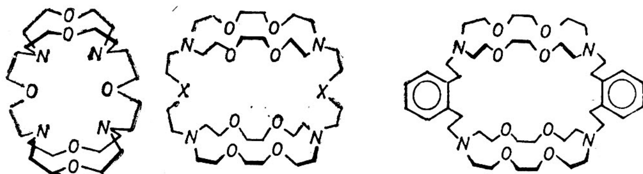


Fig. 23.29. Structura unor liganzi macrotriciclici.

circulare și o cavitate centrală. Criptații generați pot fi mononucleari sau binucleari. La rîndul lor, cei binucleari pot fi omogeni, de exemplu $[2Ag^{+} \subset 23]$, sau heteronucleari, $[Ag^{+}, Pb^{2+} \subset 25]$. Și în natură există substanțe macrociclice ca de exemplu: hemoglobină, clorofilă, citocromi.

23.3.2. Proprietăți

Complexarea ionilor metalici este reacția cea mai comună a moleculelor macrociclice. Prin includerea unui ion metalic în interiorul cavității sale, o moleculă macrociclică realizează o legătură chimică ionică sau covalentă. Pe cînd legătura covalentă se stabilește între doi atomi care își împart între ei o pereche de electroni, sporind densitatea electronică între cele două nuclee atomice și diminuînd respingerea internucleară, legătura ionică este rezultatul unei atracții electrostatice între ioni de sens opus. De aceea, legătura covalentă este direcționată de-a lungul axei interatomice, pe cînd legătura ionică nu este direcționată. Așa se face, că moleculele macrociclice, în funcție de natura atomilor donori, vor forma legături direcționate sau nedirecționate. De exemplu, eterii „coroană", care conțin atomi de oxigen ca atomi donori, leagă ionii de metale alcaline, alcalino-pămîntoase sau lantanoide, prin legături mai ales ionice, în timp ce ionii metalelor tranziționale vor prefera moleculele macrociclice care conțin atomi de azot, sulf sau fosfor, cu care formează legături predominant covalente.

În cadrul complecșilor cu același fel de legături, de exemplu a celor formați de ionii de Na^{+}, K^{+}, Mg^{2+} și Ca^{2+} cu eterii de tip „coroană", stabilitatea lor depinde, în principal, de dimensiunile relative ale ionilor și ale cavităților moleculelor macrociclice în care aceștia ar trebui să fie găzduiți. Această discriminare în includerea ionilor metalici, denumită *selectivitate*, este o caracteristică importantă a moleculelor macrociclice și pe ea se bazează numeroasele aplicații practice.

Sporind complexitatea acestor molecule prin introducerea unor unități ciclice ulterioare, se obțin molecule macropoliciclice cu selectivitate mărită.

23.3.3. Întrebuințări

Un aspect important și util al formării criptaților cu unii ioni metalici îl constituie modificarea radicală a solubilității unor săruri anorganice în solvenți organici. De exemplu, substanțele saline cum sînt NaOH, KOH

și $KMnO_4$, care nu pot fi dizolvate în hidrocarburi cum este benzenul' devin solubile în prezența unui eter „coroană" cum ar fi diciclohexilul—18—coroană—6.

În mod analog, laboratoarele Shell din Amsterdam au îmbunătățit randamentul de extracție a petrolului din zăcămintele submarine, prin utilizarea compușilor macrociclici. După tehnologia clasică, pentru creșterea randamentului extracției se pompează apă de mare care conține în soluție numeroase săruri, printre care și unii sulfați. Aceștia, în contact cu mineralele de bariu prezente în zăcămintele petrolifere, reacționează formînd sulfatul de bariu, un compus foarte insolubil care produce incrustații de-a lungul conductelor de pompare, obturîndu-le. Prin introducerea în interiorul zăcămîntului, împreună cu apa de mare, a unui compus macrociclic adecvat, se previne formarea sulfatului insolubil și a incrustațiilor.

O problemă fascinantă care preocupă chimiștii, în prezent, este găsirea unui compus macrociclic, capabil să evite incrustațiile care provoacă sclerozarea arterelor. Deocamdată, aceștia și-au găsit aplicații rezonabile în tratamentul litiazelor căilor urinare, în virtutea marii selectivități de a coordina calciul și magneziul conținuți în calculi și a-i vehicula în urină.

Proprietatea eterilor de tip „coroană" de a forma complecși cu ionii metalelor alcaline se utilizează în biochimie la studiile de transport a ionilor prin membrane. Schematic, considerînd un lichid organic cu rol de membrană sintetică situat între două soluții apoase ce conțin ioni alcalini de concentrații diferite, în mod normal între aceste soluții nu se produc schimburi de ioni. Dizolvînd în lichidul organic un eter „coroană", devine posibilă migrarea ionilor alcalini corespunzători prin lichidul membrană, de la soluția mai concentrată spre cea mai puțin concentrată, deoarece complexul ion alcalin-eter coroană este solubil în faza organică (fig. 23.30). Alegînd în mod adecvat tipul de eter-coroană, se poate realiza un transport selectiv al unui anumit cation, chiar în prezența altor cationi.

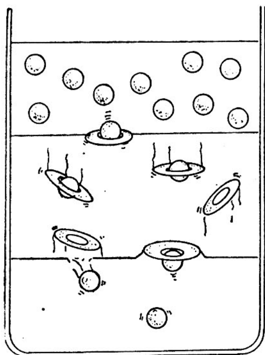


Fig. 23.30. Modul de migrare a ionilor alcalini (notați cu sfere) printr-un lichid membrană, în prezența unui polieter de tip „coroană" (notat cu un colac).

Deoarece în natură membranele sînt foarte răspîndite, jucînd roluri de importanță fundamentală, moleculele macrociclice sintetice constituie „sisteme model" în măsură să reproducă principalele caracteristici ale complicatelor sisteme biologice naturale.

Pereții celulelor vii fiind membrane, grație lor globulele roșii au la interior o concentrație înaltă de ioni de potasiu și o concentrație scăzută în ioni de sodiu, pe cînd situația este inversă în plasma sanguină (lichidul care le înconjoară).

D. J. Cram și colaboratorii au descoperit că unii eteri coroană au capacitatea de a coordina și cationi organici (molecule organice dotate cu sarcină pozitivă). Printre aceștia se numără doi dintre derivații de bipiridil, cunoscuți sub numele de *diquat* și *paraquat*, cu puternice proprietăți erbicide și de schimbători de electroni, după un mecanism similar proteinelor care reglează metabolismul celulelor vii. Dintre moleculele macrociclice sintetice, dibenzo—30—coroană—10 și bisparafenilena—34—coroană—10 leagă în mod stabil și cu mare selectivitate cele două erbicide. Criptații rezultați sînt mai ușor de recunoscut și de măsurat decît erbicizii liberi.

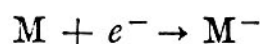
Folosind capacitatea liganzilor macropoliciclici de a funcționa ca receptori foarte selectivi ai cationilor alcalini, s-au obținut *„alcaluri"*, anioni ai metalelor alcaline.

După cum se cunoaște, metalele alcaline, din cauza configurației lor electronice, au o puternică tendință de a pierde unicul electron al învelișului exterior, spre a forma cationul monopozitiv M^+, conform reacției:



$$M \rightarrow M^+ + e^-$$

În prezența liganzilor macropoliciclici, cationul M^+ este sechestrat de aceștia, iar electronul eliberat reacționează cu alt atom de metal, formînd anionul M^-:



$$M + e^- \rightarrow M^-$$

În acest fel a fost sintetizată sodiura de sodiu $[Na \subset 2.2.2]^+Na^-$, sub formă de cristale aurii (fig. 23.31), cu luciu metalic și analogul de potasiu $[K \subset 2.2.2]^+K^-$, substanță solidă albastră și paramagnetică.

Alegînd în mod corespunzător reactivii și condițiile experimentale, se pot obține chiar *„electrurii"*, compuși în care speța anionică este electronul (e^-), iar cationul este un criptat [M *criptat*]$^+$. Astfel de compuși se înscriu în rîndul noilor materiale cu neobișnuite proprietăți chimice și fizico-chimice, în special conductivitatea electrică și fotoconductivitatea. Se apreciază că în viitorul apropiat, studiul criptaților va permite accesul la o nouă chimie a metalelor.

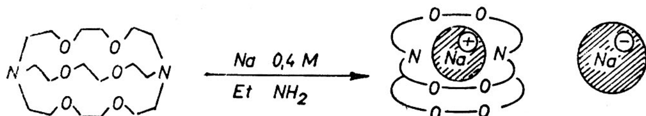


Fig. 23.31. Formarea sodiurii de sodiu.

În afară de moleculele macrociclice care conțin în exclusivitate sau aproape în exclusivitate atomi de oxigen ca atomi donori, s-au sintetizat și molecule macrociclice cu alți atomi donori. Printre aceștia se numără moleculele macrociclice avînd ca atomi donori atomii de azot, denumite *azamacrocicluri*, care au ca prototip *cyclamul* (1,4,8,11—tetraazaciclotetradecan) (fig. v. 8.19), o tetraamină ciclică, capabilă să reacționeze, în principal, cu ionii metalelor tranziționale *d*, în stare de oxidare (II) sau (III), formînd legături cu caracter covalent, puternice și direcționate.

În azamacrocicluri, atomii de azot donori prezintă o tendință puternică de a se lega cu diferiți cationi, formînd specii complexe.

În soluție apoasă, un azamacrociclu manifestă o tendință analoagă de a se fixa de ionii de hidrogen, H^+, disponibili prin autodisocierea apei, astfel că molecula organică va dobîndi o sarcină pozitivă, care va fi cu atît mai mare cu cît numărul de atomi de azot prezenți este mai mare. În felul acesta, complexul rezultat poate deveni un receptor optim de anioni. După ce s-a sintetizat un macrobiciclu capabil să coordineze anioni cu simetria sferică (Cl^-, Br^-, I^-), treptat s-au proiectat și realizat alte molecule macrociclice, capabile să coordineze anioni mai complecși din punct de vedere geometric, cum sînt: ionul liniar de azotură (N_3^-), ionii octaedrici $[Fe(CN)_6]^{4-}$ și $[Co(CN)_6]^{3-}$ sau anioni de interes biologic (anioni carboxilați, fosfați, derivați nucleotidici etc.).

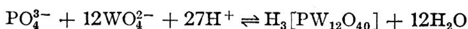
Aplicațiile practice ale moleculelor macrociclice sînt deja numeroase și vor spori în mare măsură. Se așteaptă mari dezvoltări în domeniul creării, pe baza lor, a unor modele ale sistemelor biologice, sintetizîndu-se noi molecule mai sofisticate, în stare să simuleze mai bine proprietățile sistemelor reale. Perspectivele și dezvoltările acestei chimii sînt excepționale, deoarece în principiu nu există nici o limitare a dezvoltării acestui tip de molecule, după cum nu există o limită a ingineriei moleculare și a fanteziei chimiștilor.

23.4. Heteropolianioni

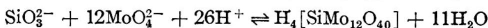
Din marea familie a heteropolielectroliților anorganici, s-au evidențiat în mod deosebit, în ultimele decenii, heteropolianionii, în rîndul cărora un loc prioritar îl ocupă heteropoliwolframații. Chimia lor s-a născut odată cu lucrările lui *Berzelius*, în anul 1826, și ale lui Marignac asupra 12-molibdofosfatului de amoniu, iar bazele moderne au fost puse de J. F. Keggin, în 1933, care dă structura clasei 1 : 12, o carcasă cu gol tetraedric. Ulterior s-au dezvoltat o serie de școli puternice în acest domeniu, cum sînt cele din S.U.A. (L. C. W. Baker), C.S.I. (V. I. Spințîn), Franța (P. Souchay), România (R. Ripan), Germania (O. Glemser, Suedia (L. G. Sillén), cărora li s-au adăugat, în ultimele decenii, cele din Anglia (M. T. Pope) și Japonia (A. Kobayashi).

În principiu, heteropolianionii (hpa) se obțin prin condensarea în soluții apoase a unor anioni de oxoacizi polibazici de specii diferite, în special a oxoanionilor de elemente din blocul *p* (BO_2^-, SiO_3^{2-}, GeO_3^{2-}, PO_4^{3-},

AsO_4^{3-}, TeO_4^{2-}, IO_4^-) cu oxoanioni de metale tranziţionale *d* (VO_3^-, NbO_4^{3-}, TaO_4^{3-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}), în mediu puternic acid. De exemplu:



$$PO_4^{3-} + 12WO_4^{2-} + 27H^+ \rightleftharpoons H_3[PW_{12}O_{40}] + 12H_2O$$



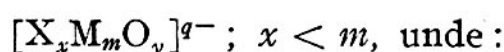
$$SiO_3^{2-} + 12MoO_4^{2-} + 26H^+ \rightleftharpoons H_4[SiMo_{12}O_{40}] + 11H_2O$$

Procesul de condensare care conduce la formarea heteropolianionilor este dependent de *p*H-ul soluţiilor, de concentraţie, temperatură şi timp.

Structura lor mult controversată, conceptual, şi-a făcut debutul cu teoria lui Miolati-Rosenheim, aplicată la studiul unor heteropolianioni din clasa 1 : 12. Conform acestei teorii, se consideră că în acidul ipotetic $H_{12-n}[X^{n+}O_6]$, prin substituirea totală sau parţială a atomilor de oxigen cu oxoanioni ai molibdenului (MoO_4^{2-}, $Mo_2O_7^{2-}$) sau wolframului (WO_4^{2-}, $W_2O_7^{2-}$) se obţin două serii limită de izopoliacizii: $H_{12-n}[X^{n+}(MO_4)_6]$ şi $H_{12-n}[X^{n+}(M_2O_7)_6]$. Principalul neajuns al teoriei l-a constituit bazicitatea ridicată a acestor izopoliacizi, şapte în cazul derivatului fosfomolibdenic şi opt a celui silicomolibdenic, precum şi imposibilitatea evidenţierii ionilor simpli de $Mo_2O_7^{2-}$ şi $W_2O_7^{2-}$. Încercarea de a scoate din impas problema bazicităţii prin teoria „disociaţiei unice" elaborată de Ripan şi Liteanu, conform căreia ionii de hidrogen care corespund cu sarcina atomului central X disociază în bloc, fără trepte, s-a dovedit nesatisfăcătoare. Ulterior, conceptul structural a fost îmbunătăţit de Pfeiffer (1919), care consideră că în acidul ipotetic la care ne-am referit, gruparea XO_6 joacă rolul de ion central, fixînd în jurul ei, în sfera a doua de coordinare, specii de tipul MO_3, specii care dau naştere la heteropolianioni de forma: $[XO_6(MO_3)_{12}]^{x-}$, ca de exemplu $H_7[PO_6(WO_3)_{12}]$.

Bazîndu-se pe consideraţii de ordin geometric, Pauling creează primul model tridimensional al clasei 1 : 12, care, în cazul 12-molibdofosfatului de amoniu, ar consta dintr-o înconjurare tetraedrică a atomului central de fosfor (PO_4) şi de înconjurări octaedrice ale atomilor de molibden (MoO_6), astfel încît fiecare octaedru este legat prin vîrfuri de trei vecini. Deoarece o astfel de structură ar conduce la o sarcină foarte mare a ionului complex rezultat $[PO_4Mo_{12}O_{54}]^{39-}$, Pauling admite ca necesară o încatenare mai puternică a octaedrelor MoO_6, prin punerea în comun atît a vîrfurilor cît şi a muchiilor. Această presupunere a fost confirmată mai tîrziu de Keggin (1933) prin difracţie de raze X şi reconfirmată de Bradley şi Illingworth (1936).

În prezent, cea mai simplă reprezentare a heteropolianionilor este dată de formula generală:



$$[X_xM_mO_y]^{q-}; \; x < m, \text{ unde:}$$

— X este atomul central, denumit şi *heteroatomul polianionului* sau *heteroatomul primar*, în moleculă aflîndu-se în proporţie atomică mai mică şi în stare de oxidare pozitivă. El poate fi reprezentat de majoritatea elementelor din sistemul periodic;

— M este atomul adend al polianionului şi prezintă înconjurare cvasioctaedrică. El se află, de asemenea, în stare de oxidare pozitivă şi participă la formarea moleculei în proporţie atomică mai mare. Metalele care pot îndeplini acest rol se limitează în principal la molibden, wolfram şi mai rar vanadiu, niobiu şi tantal, în stările de oxidare cele mai înalte.

O clasificare riguroasă a heteropolianionilor este greu de realizat, din cauza numărului mare de varietăţi structurale şi a complexităţii acestora. Dintre criteriile cele mai satisfăcătoare, luate de obicei în considerare, se menţionează clasificările după:

— raportul dintre heteroatomi şi atomi adenzi, care disting următoarele serii principale: 1 : 12; 1 : 11; 1 : 10; 1 : 9; 1 : 6; 2 : 18; 2 : 17 etc;

— înconjurarea heteroatomului primar, în compuşi cu carcasă tetraedrică (XO_4), octaedrică (XO_6), cubică (XO_8), icosaedrică (XO_{12});

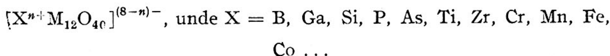
— identitatea chimică a atomilor adenzi în: heteropolimolibdaţi, heteropoliwolframaţi, heteropolivanadaţi etc;

— structura electronică a heteroatomului primar în: specii cu şi fără perechi de electroni neparticipanţi.

Proprietăţi. Heteropoliacizii şi sărurile lor au greutăţi moleculare şi bazicităţi mari şi cristalizează cu un număr mare de molecule de apă (12—58). Totodată, heteropoliacizii se comportă ca acizi puternici, mai tari decît acizii simpli, cu înaltă activitate şi selectivitate, uşor solubili în apă, alcool şi eter. Sărurile de potasiu, cesiu, amoniu, precum şi cele cu baze organice şi alcaloizi ale heteropolianionilor au solubilităţi foarte scăzute în apă. Stabilitatea lor depinde de *p*H-ul soluţiilor, în general, heteropolianionii fiind stabili în medii puternic acide. Unele săruri ale lor au excelente proprietăţi de schimb ionic, selectivitate deosebit de mare pentru cationi mari, rezistenţă chimică în mediu acid şi neutru, rezistenţă înaltă la acţiunea radiaţiilor nucleare şi a temperaturilor ridicate. Datorită caracterului de oxidanţi puternici polielectronici, prezintă remarcabile proprietăţi catalitice.

23.4.1. Heteropolianioni cu structuri saturate (complete)

Seria 1:12 cu structură Keggin şi heteroatom coordinat tetraedric. Heteropolianionii din această serie sînt de tipul:



$[X^{n+}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$, unde X = B, Ga, Si, P, As, Ti, Zr, Cr, Mn, Fe, Co ...



M = V, Nb, Mo, W.

Membrii acestei serii au fost cel mai mult studiaţi şi cel mai bine caracterizaţi.

Conform modelului dat de K e g g i n, structural sînt constituiţi dintr-un grup primar XO_4, care creează un gol tetraedric cu elementul X în centru. La rîndul lui, acest gol este înconjurat simetric de o carcasă (fig. 23.32) formată din 12 octaedre MO_6, grupate trei cîte trei, cu muchii comune, alcătuind în total patru triplete M_3O_{13} (fig. 23.33). În cadrul carcasei, fiecare atom de metal este legat de alţi patru atomi de metal prin intermediul unor punţi de oxigen, punţi în care, conform ciclului dat de S i d g w i c h (fig. 23.34), atomii de oxigen sînt neechivalenţi şi anume:

— un atom de oxigen (*1*) este comun la tetraedru şi trei octaedre (W—O = 0,184 nm), iar alt atom de oxigen (*2*) este legat ca atom terminal (W—O = 0,201 nm);

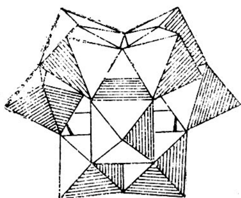


Fig. 23.32. Structura carcasei de tip Keggin, corespunzătoare seriei 1 : 12.

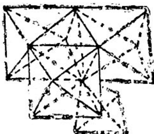


Fig. 23.33. Structura unui triplet M_3O_{13}.

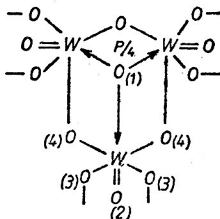


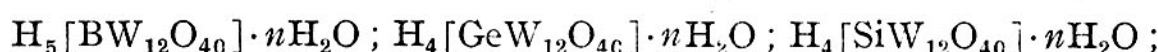
Fig. 23.34. Ciclul Sidgwich

— doi atomi de oxigen (*3*) sînt comuni la două octaedre din grupări W_3O_{13} diferite (W—O = 0,193 nm), iar alţi doi atomi de oxigen (*4*) sînt comuni la două octaedre din acelaşi grup W_3O_{13} (W—O = 0,197 nm).

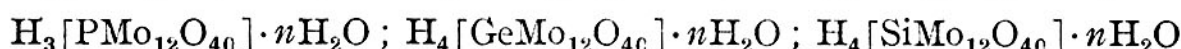
Deoarece fiecare atom de metal din carcasă este înconjurat în cadrul tripletului, aşa cum rezultă din ciclul Sidgwich, numai de cinci atomi de oxigen, pentru a fi satisfăcut coordinativ (octaedric), el stabileşte legături coordinative de tip donor-acceptor şi cu unul din atomii de oxigen ai tetraedrului XO_4.

Teoretic, structurile Keggin admit cinci izomeri geometrici, dintre care unul este structura ca atare, iar ceilalţi patru se obţin prin rotirea fiecăruia din cele patru triplete cu 60°, în jurul uneia din axele ternare.

Dintre heteropoliacizii cu structură Keggin completă se menţionează:

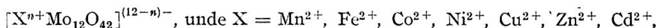


$H_5[BW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$; $H_4[GeW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$; $H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$;

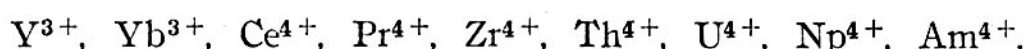


$H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$; $H_4[GeMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$; $H_4[SiMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$

Seria 1 : 12 cu heteroatom coordinat icosaedric. Baker şi colab. au observat că unii cationi în stare de oxidare (II), (III) şi (IV) formează heteropolimolibdaţi care se încadrează în seria 1 : 12, dar de tipul:



$[X^{n+}Mo_{12}O_{42}]^{(12-n)-}$, unde X = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+},



Y^{3+}, Yb^{3+}, Ce^{4+}, Pr^{4+}, Zr^{4+}, Th^{4+}, U^{4+}, Np^{4+}, Am^{4+}.

Structural, atomul central X se află în centrul unui gol icosaedric, realizat de o carcasă constituită din şase unităţi Mo_2O_9, unite printr-un vîrf comun (fig. 23.35). La rîndul lor, unităţile Mo_2O_9, sînt perechi de cîte două octaedre MoO_6, unite printr-o faţă comună. Prototipul acestei serii este heteropolimolibdatul de ceriu (IV), $(NH_4)_2H_6[CeMo_{12}O_{42}] \cdot 12H_2O$.

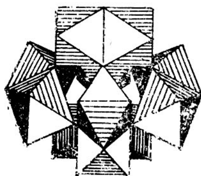


Fig. 23.35. Structura carcasei seriei 1 : 12, cu heteroatom înconjurat icosaedric.

Seria 2 : 18 cu structură Dawson. Dawson (1953) stabileşte că heteropolianionii din seria 1 : 9, care au heteroatomul înconjurat tetraedric,

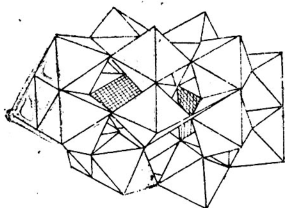
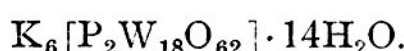


Fig. 23.36. Structura carcasei de tip Dawson.

în realitate sînt dimeri cu formula generală: $[X_2^{n+}M_{18}O_{62}]^{(16-2n)-}$, unde:

$$X = P^{5+},\ As^{5+},\ \text{iar}\ M = Mo^{6+},\ W^{6+}.$$

Formal, structura acestei serii rezultă prin unirea a două jumătăți de anion $[XM_9O_{34}]^{9-}$, obținute fiecare prin îndepărtarea unei grupări de trei octaedre M_3O_{13}, din cîte o carcasă de tip Keggin (seria 1 : 12). Se obține astfel seria integrală 2 : 18, care conține un gol format de o carcasă constituită din 18 octaedre MO_6, care înconjoară cei doi heteroatomi X, în așa fel încît fiecare își păstrează coordinarea tetraedrică (fig. 23.26). Prototipul acestei serii, studiat de Dawson, este:

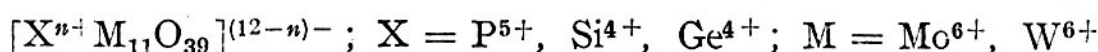


$$K_6[P_2W_{18}O_{62}]\cdot 14H_2O.$$

23.4.2. Heteropolianioni cu structuri nesaturate (lacunare sau cu defect)

Structurile nesaturate, formal, provin prin îndepărtarea unuia sau a mai multor octaedre MO_6 din structurile complete de tip Keggin sau Dawson. Principalele serii cu structuri lacunare sînt: 1 : 11; 1 : 10; 1 : 9; 1 : 6; 2 : 17.

Seria 1 : 11 cu structură Keggin lacunară. Compușii seriei 1 : 11 au structură nesaturată, determinată de lipsa unui octaedru MO_6 respectiv a unui grup MO din cadrul unei carcase Keggin și sînt de forma generală:



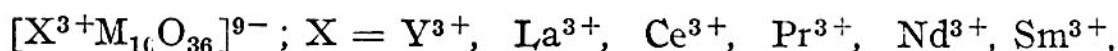
$$[X^{n+}M_{11}O_{39}]^{(12-n)-};\ X = P^{5+},\ Si^{4+},\ Ge^{4+};\ M = Mo^{6+},\ W^{6+}$$

Cei mai reprezentativi compuși din această serie sînt: $K_7[PW_{11}O_{39}]\cdot 15H_2O$ și $(NH_4)_7[PW_{11}O_{39}]\cdot 13H_2O$.

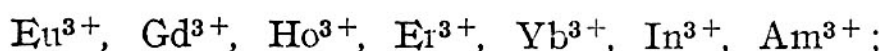
Sinteza lor se bazează pe descompunerea controlată a heteropolianionilor saturați ($[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ etc.) sub acțiunea $KHCO_3$.

Deoarece absența unui grup MO din molecula lor le conferă un caracter nesaturat, ei manifestă o mare afinitate pentru o serie de cationi metalici și capacitatea de a forma complecși stabili de tipul ZL sau ZL_2, în cadrul cărora heteropolianionii nesaturați pot funcționa ca liganzi ($L = XM_{11}O_{39}^{7-}$ iar Z = Y, Te, Th, U, Ru, Rh; X = P). De exemplu: $K_{11}[Rh(PW_{11}O_{39})_2]$; $K_{10}[U(PW_{11}O_{39})_2]$ etc. (v. hpa cu structuri modificate).

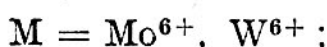
Seria 1 : 10 cu heteroatom coordinat cubic (XO_8). W e a k l e y (1974) obține decamolibdați și decawolframați de formă generală:



$$[X^{3+}M_{10}O_{36}]^{9-};\ X = Y^{3+},\ La^{3+},\ Ce^{3+},\ Pr^{3+},\ Nd^{3+},\ Sm^{3+},$$



$$Eu^{3+},\ Gd^{3+},\ Ho^{3+},\ Er^{3+},\ Yb^{3+},\ In^{3+},\ Am^{3+};$$



$$M = Mo^{6+},\ W^{6+};$$



$$[X^{4+}M_{10}O_{36}]^{8-};\ X = Ce^{4+},\ Ti^{4+},\ Hf^{4+},\ Th^{4+},\ U^{4+};\ M = Mo^{6+},\ W^{6+}.$$

Seria 1 : 9 cu heteroatom coordinat octaedric. Formal, prin îndepărtarea unui triplet de trei octaedre MO_6 adiacente dintr-o carcasă Keggin 1 : 12 saturată, se obține o serie lacunară de tip: $[X^{4+}M_9O_{32}]^{6-}$, unde $X = Mn^{4+}$, Ni^{4+}, iar $M = Mo^{6+}$, W^{6+}. În realitate, seria 1 : 9 are o structură „sandwich" constituită din trei octaedre MO_6 deasupra și trei octaedre MO_6 dedesubtul unui gol octaedric, înconjurat de alte trei octaedre MO_6 (fig. 23.37). Compușii reprezentativi ai acestei serii sînt:

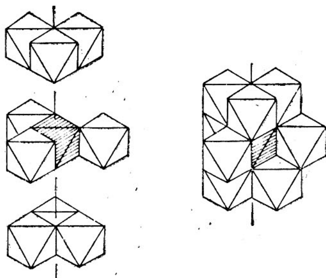
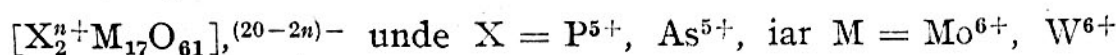


Fig. 23.37. Formarea și structura seriei 1 : 9.

$(NH_4)_6[MnMo_9O_{32}]\cdot 8H_2O$ — cristale roșii-portocalii și

$(NH_4)_6[NiMo_9O_{32}]\cdot 8H_2O$ — cristale negre.

Seria 2 : 17 cu structură Dawson lacunară. Prin îndepărtarea unui octaedru MO_6, deci a unui atom de metal și a oxigenului său terminal dintr-o carcasă de tip Dawson completă, se obține un anion cu structură lacunară de tipul:



$[X_2^{n+}M_{17}O_{61}]^{(20-2n)-}$ unde $X = P^{5+}$, As^{5+}, iar $M = Mo^{6+}$, W^{6+}

Compușii reprezentativi ai seriei sînt: $K_{10}[P_2W_{17}O_{61}]\cdot 18H_2O$ și $(NH_4)_{10}[P_2W_{17}O_{61}]\cdot 16H_2O$. Sinteza lor se realizează prin descompunerea controlată a heteropolianionilor saturați de tip Dawson sub acțiunea $KHCO_3$.

Avînd o mare afinitate pentru cationi metalici, heteropolianionii nesaturați din seria 2 : 17 pot funcționa ca liganzi și genera complecși stabili de tipul ZL sau ZL_2, unde $L = X_2M_{17}O_{61}^{10-}$, iar Z = U, Y, Rh, Th, Ru, Te; X = P, cum sînt: $K_{17}[Rh(P_2W_{17}O_{61})_2]\cdot 42H_2O$ și $K_{16}[U(P_2W_{17}O_{61})_2]\cdot xH_2O$. (v. hpa cu structuri modificate).

Seria 1 : 6 cu structură Anderson. În 1937 Anderson și ulterior Evans, în 1959, au sintetizat primul reprezentant al seriei 1 : 6, teluromolibdatul de amoniu, $(NH_4)_6[TeMo_6O_{24}]\cdot 7H_2O$, care s-a dovedit a prezenta o structură plană formată dintr-un inel de șase octaedre MoO_6, dispuse în jurul unui gol octaedric, în centrul căruia se află atomul de Te^{6+} (fig. 23.38). Ulterior s-a stabilit existența a două subclase de compuși ai seriei 1 : 6, ambele cu coordinare octaedrică a heteroatomului primar:

— $[X^{n+}M_6O_{24}]^{(12-n)-}$; $X = Te^{6+}$, I^{7+}, Cr^{3+}, Ni^{4+}, iar $M = Mo^{6+}$, W^{6+} coordinare octaedrică (XO_6);

— $[X^{n+}M_6O_{24}H_6]^{(6-n)-}$; $X = Al^{3+}$, Ga^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Rh^{3+}, Ni^{2+}, iar $M = Mo^{6+}$, W^{6+} și coordinare octaedrică $X(OH)_6$.

Un compus binecunoscut al seriei este și $Na_3H_6[CrMo_6O_{24}].8H_2O$

23.4.3. Heteropolianioni cu structuri modificate

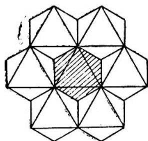


Fig. 23.38. Structura inelară cu gol octaedric, corespunzătoare seriei 1 : 6.

Prin înlocuirea unui atom de metal (Mo, W) dintr-un octaedru MO_6 al carcasei de tip Keggin sau Dawson saturate, se obţin serii modificate, dar saturate. Altfel spus, aceste serii pot fi considerate drept combinaţii complexe de tip ZL sau ZL_2, în care funcţia de ligand (L) este îndeplinită de un heteropolianion nesaturat (lacunar), ca de exemplu: $L = PW_{11}O_{39}^{7-}$ sau $P_2W_{17}O_{61}^{10-}$.

Seria 1 : 1 : 11 cu structură Keggin modificată. Deşi Baker este descoperitorul acestei serii, pentru care a propus mai multe formulări, Tourné (1969) este cel care a dat o formulare acceptată în prezent:

$[ZXM_{11}O_{39}]^{n-}$ respectiv $[Z(XM_{11}O_{39})_2]^{n-}$, unde $X = B^{3+}$, Al^{3+}, Ga^{3+}, Si^{4+}, Ge^{4+}, P^{5+}, As^{5+}; $M = Mo^{6+}$, W^{6+}, iar $Z = Al^{3+}$, Ga^{3+}, Ce^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Co^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} etc.

Weakley (1973) a introdus forma prescurtată de notare: ZL respectiv ZL_2, în care $L = XM_{11}O_{39}^{x-}$. Pentru exemplificare se prezintă unii complecşi cu liganzi de heteropolianioni nesaturaţi sintetizaţi de Gh. Marcu şi colab. (1978—1981):

$[Z(BW_{11}O_{39})_2]^{14-}$; Z^{4+} = Te, Th; $[Z(PW_{11}O_{39})_2]^{11-}$; Z^{3+} = Ru, Rh, Ir; $[Z(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$; Z^{4+} = Te, Th, U.

Seria 2:1 : 17 cu structură Dawson modificată. Pe baza lucrărilor lui Weakley (1968), Baker şi Figgis (1970) propun o serie de formulări, care au fost abandonate şi înlocuite cu cele date de Tourné (1969):

$[ZX_2M_{17}O_{61}]^{n-}$ respectiv $[Z(X_2M_{17}O_{61})_2]^{p-}$, unde: $X = P^{5+}$, As^{5+}; $M = Mo^{6+}$, W^{6+}, iar $Z = Te^{4+}$, Ru^{3+}, Rh^{3+}, Ir^{3+}, Th^{4+}, U^{4+}.

Ulterior s-au introdus şi în acest caz formulările prescurtate ZL pentru complecşii în care raportul metal-ligand este de 1 : 1 şi ZL_2 corespunzător raportului 1 : 2, unde $L = [X_2M_{17}O_{61}]^{10-}$; X^{5+} = P, As.

Spre exemplificare se prezintă unii complecşi cu liganzi de heteropolianioni nesaturaţi, sintetizaţi de Gh. Marcu şi colab. (1978—1981):

$[Z(P_2W_{17}O_{61})_2]^{16-}$; Z^{4+} = U, Th, Te şi $[Z(P_2W_{17}O_{61})_2]^{17-}$; Z^{3+} = Ru, Rh, Ir.

23.4.4. Heteropolianioni cu atomi adenzi amestecaţi

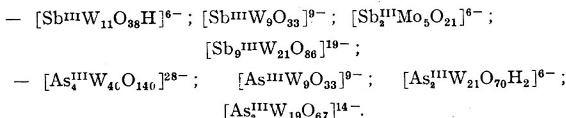
Numeroşi heteropolianioni cu structură Keggin sau Dawson, saturată sau lacunară, pot să conţină adenzi amestecaţi, formaţi din două sau mai multe metale. Pentru exemplificare se prezintă cîţiva derivaţi cu structură Keggin modificată:

$[PMo_xW_{12-x}O_{40}]^{3-}$; $x = 2-11$; $[PV_xMo_{12-x}O_{40}]^{(3+x)-}$; $x = 1-3$; $[PV_xW_{12-x}O_{40}]^{(3+x)-}$; $x = 1-4$; $[PMnMo_2W_9O_{40}H_2]^{5-}$.

Dintre compuşii cu structură Dawson modificată se menţionează: $[P_2MnMoW_{16}O_{62}H_2]^{8-}$ şi $[P_2NiMoW_{16}O_{62}H_2]^{8-}$.

23.4.5. Heteropolianioni cu heteroatomi posedînd perechi de electroni neparticipanţi

Spre deosebire de heteropolianionii obişnuiţi care au toţi electronii heteroatomilor primari angajaţi în legături cu liganzii, se cunosc un număr restrîns de anioni cu heteroatomi care posedă o pereche de electroni neparticipanţi, cum sînt:



— $[Sb^{III}W_{11}O_{38}H]^{6-}$; $[Sb^{III}W_9O_{33}]^{9-}$; $[Sb_2^{III}Mo_5O_{21}]^{6-}$; $[Sb_9{}^{III}W_{21}O_{86}]^{19-}$;

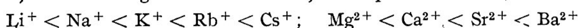
— $[As_4^{III}W_{40}O_{140}]^{28-}$; $[As^{III}W_9O_{33}]^{9-}$; $[As_2^{III}W_{21}O_{70}H_2]^{6-}$; $[As_2^{III}W_{19}O_{67}]^{14-}$.

Structural, în toţi aceşti compuşi, heteroatomii primari sînt coordinaţi tetraedric.

Se apreciază că această clasă specială de heteropolianioni prezintă o mare importanţă teoretică şi practică, în viitor fiind de aşteptat descoperirea unor proprietăţi spectaculoase, care să conducă la implicaţii neprevăzute în chimia coordinativă.

23.4.6. Heteropolianioni în calitate de criptanzi

O proprietate caracteristică a heteropolianionilor cu heteroatom posesori de electroni neparticipanţi s-a dovedit a fi capacitatea de a funcţiona ca liganzi de sechestrare (criptanzi) faţă de cationii metalelor din blocul *s*. În mod concret, compuşii de arsen şi stibiu: $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$, $[Sb_9W_{21}O_{86}]^{19-}$ formează cu metalele alcaline criptaţi de tipul: $[M^IAs_4W_{40}O_{140}]^{27-}$ respectiv $[M^ISb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$. Efectul se stabilizare al criptaţilor de acest gen variază în funcţie de specia cationică, în ordinea:



$$Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+; \quad Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$$

— Structura criptandului $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$ (fig. 23.39) este formată din patru ansambluri Keggin, AsW_9O_{33}, legate două cîte două prin cîte un octaedru MO_6 extern (fig. 23.40). Totodată, fiecare subunitate AsW_9O_{33} constituită din trei grupuri W_3O_{13} este dispusă trigonal în jurul unui atom de arsen (III), iar perechea de electroni neparticipanţi este orientată spre deschiderea structurii AsW_9O_{33}.

În ansamblu, structura este lacunară, cu cinci poziţii active şi anume: una centrală (S_1) şi patru poziţii simetrice (S_2). Poziţia centrală este delimitată de opt atomi de oxigen terminali, iar celelalte poziţii sînt delimitate fiecare de cîte patru atomi de oxigen terminali şi cîte o pereche de electroni neparticipanţi ai arsenului (III).

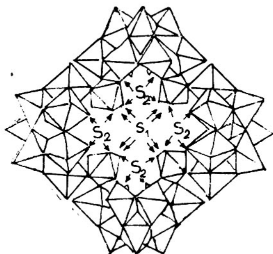


Fig. 23.39. Structura criptandului $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$.

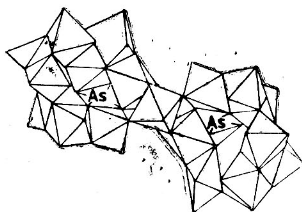


Fig. 23.40. Structura ansamblului format din două unități AsW_9O_{33} unite printr-un octaedru WO_6.

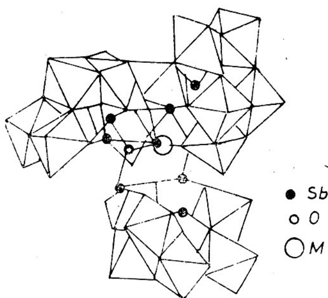
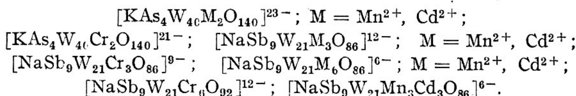


Fig. 23.41. Structura criptandului $[Sb_9W_{21}O_{86}]^{19-}$.

— Structura criptandului $[Sb_9W_{21}O_{86}]^{19-}$ este alcătuită dintr-un ansamblu trigonal format din trei subunități SbW_7O_{24}, unite între ele prin două grupări externe Sb_3O_7 (fig. 23.41). În criptandul $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$ cationul Na^+ se află în centrul structurii.

Subunitățile SbW_7O_{24} derivă dintr-o structură ipotetică Keggin SbW_{12}, prin îndepărtarea formală a cinci octaedre WO_6 din grupuri diferite. Asamblarea octaedrelor în cadrul unei subunități poate fi descrisă convențional ca fiind formată din două grupuri W_3O_{10}, unite printr-un octaedru în centrul căruia se află al șaptelea atom de wolfram. Lanțurile Sb—O—W—O—Sb formează un inel biciclic care delimitează șapte poziții active și anume: o poziție activă centrală care găzduiește cationul Na^+ și încă șase poziții active, cîte două pentru fiecare subunitate SbW_7O_{24}. Practic, fiecare poziție activă este delimitată de șase vacanțe coordinative: cinci atomi de oxigen terminali și o pereche de electroni neparticipanți ai stibiului (III). Cationul Na^+ se află în centrul unei biprisme trigonale.

Recent, Gh. Marcu și colab. (1986) au sintetizat noi heteropolianioni criptați de tipul:



$$[KAs_4W_{40}M_2O_{140}]^{23-};\ M = Mn^{2+},\ Cd^{2+};$$
$$[KAs_4W_{40}Cr_2O_{140}]^{21-};\quad [NaSb_9W_{21}M_3O_{86}]^{12-};\quad M = Mn^{2+},\ Cd^{2+};$$
$$[NaSb_9W_{21}Cr_3O_{86}]^{9-};\quad [NaSb_9W_{21}M_6O_{86}]^{6-};\ M = Mn^{2+},\ Cd^{2+};$$
$$[NaSb_9W_{21}Cr_6O_{92}]^{12-};\ [NaSb_9W_{21}Mn_3Cd_3O_{86}]^{6-}.$$

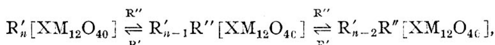
23.4.7. Aplicații ale heteropolianionilor

Avînd o serie de proprietăți valoroase, heteropolianionii și-au găsit numeroase aplicații în analiza chimică, în cromatografia pe coloană și pe hîrtie impregnată, în procesele de cataliză, la doparea unor metale cu elemente nobile, în cercetări medicale și altele.

— În analiza chimică, heteropolianionii se utilizează mai ales ca agenți de precipitare, fiind reactivi foarte sensibili pentru determinarea unor cationi cum sînt cei de potasiu, cesiu, taliu (I), staniu (II), plumb (II), stibiu (III), a coloranților bazici, alcaloizilor, aminelor, medicamentelor fenotiazinice, vitaminelor, carotinoidelor etc. De asemenea, se utilizează cu succes în analiza spectrofotometrică a siliciului, fosforului, arsenului, molibdenului, wolframului, niobiului, tantalului și uraniului.

— Ca schimbători de ioni anorganici. Numeroase săruri greu solubile ale unor heteropolianioni, în special a celor din seria 1 : 12, cu potasiu, cesiu, taliu, argint, amoniu sau baze organice prezintă excelente proprietăți de schimb ionic și selectivitate deosebit de mare pentru cationi, mai ales pentru metalele alcaline grele.

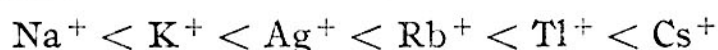
După Healy, reacția de schimb ionic este dată de echilibrul în trepte:



$$R'_n[XM_{12}O_{40}] \underset{R'}{\overset{R''}{\rightleftharpoons}} R'_{n-1}R''[XM_{12}O_{40}] \underset{R'}{\overset{R''}{\rightleftharpoons}} R'_{n-2}R''[XM_{12}O_{40}],$$

unde R′ și R″ sînt cationi ce dau săruri greu solubile (K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, NH_4^+).

Pentru cationitul 12-molibdofosfat de amoniu, ordinea afinităților pentru cationi este:



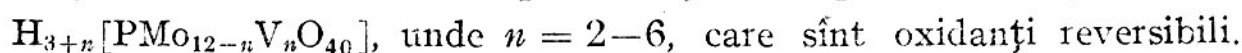
$$Na^+ < K^+ < Ag^+ < Rb^+ < Tl^+ < Cs^+$$

Eluarea cationilor mono- și divalenți de pe coloană se face cu o soluție de azotat de amoniu concentrată. Practic se pot folosi cele mai variate tehnici de lucru, cum sînt: cromatografia pe coloană, în strat subțire sau pe hîrtie, ori membrane impregnate (cromatografia de retenție).

Cu ajutorul unor cationiți de acest gen s-au elaborat o serie de metode de separare a unor radioizotopi din diferite sisteme întîlnite în tehnica nucleară. În particular, de mult succes se bucură utilizarea 12-fosfowolframatului sau 12-fosfomolibdatului de amoniu la absorbția radioizotopului de cesiu (^{134}Cs) din soluțiile de combustibili nucleari uzați și din produsele poluate, cum sînt apele rîurilor, laptele animal etc.

O cale importantă de aplicare a heteropolianionilor în analiza rapidă o constituie cromatografia de retenție. Astfel, prin precipitarea unor săruri greu solubile ale lor, direct pe hîrtii de filtru imbibate cu izopoliacizi, s-au instituit numeroase metode de separare și concentrare a unor radioizotopi din diferite sisteme.

— În cataliza chimică omogenă, utilizarea heteropoliacizilor a deschis largi perspective în sinteza industrială, bazate pe caracterul lor de oxidanți polielectronici puternici. Proprietăți catalitice superioare manifestă heteropoliacizii de tip Keggin cu atom central format din siliciu, fosfor sau arsen și avînd ca heteroatomi, molibden, wolfram, sau vanadiu. Proprietăți catalitice remarcabile prezintă și heteropoliacizii micști de tipul:



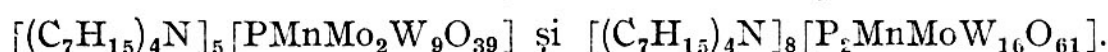
$H_{3+n}[PMo_{12-n}V_nO_{40}]$, unde $n = 2-6$, care sînt oxidanți reversibili.

O mare parte dintre aplicațiile lor se referă la oxidarea olefinelor (etilena, propilena, butilena și olefinele superioare) cu ajutorul $H_9[PMo_6V_6O_{40}]$. Pentru transformarea olefinelor în alcooli și esteri s-a folosit catalizatorul $H_6[P_2Mo_{18}O_{62}]$.

În sinteza organică, un aport deosebit îl pot aduce heteropoliacizii în reacțiile de polimerizare și izomerizare. De exemplu, acizii 12-wolframosilicic și 12-wolframofosforic conduc la polimerizarea etilenei, iar analogii de molibden facilitează polimerizarea benzil-alcoolilor sub forma unor polimeri termorezistenți.

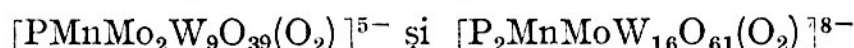
— Alte utilizări ale heteropoliacizilor și sărurilor lor se referă la confecționarea de țesături rezistente la foc, ca inhibitori de coroziune a obiectelor de oțel, la fabricarea unor condensatori electrolitici stabili, la doparea cu rodiu a wolframului din care se trag sîrme pentru filamente prin intermediul compușilor: $K_{11}[Rh(PW_{11}O_{39})_2]$ și $K_{17}[Rh(P_2W_{17}O_{61})_2]$ și altele.

Unii heteropolianioni se comportă ca transportori de oxigen reversibili. Această proprietate o prezintă compușii care conțin 1—2 molecule de apă de constituție. Prin tratare cu săruri de tetraalchilamoniu, în rețeaua lor apar goluri nesaturate coordinativ, care conferă heteropolianionului o reactivitate față de liganzii donori de electroni. Astfel se comportă următoarele săruri de tetralchilamoniu ale unor heteropolianioni cu mangan:



$$[(C_7H_{15})_4N]_5[PMnMo_2W_9O_{39}] \text{ și } [(C_7H_{15})_4N]_8[P_2MnMoW_{16}O_{61}].$$

Dizolvate în toluen și barbotînd oxigen molecular la —30°C, acesta este fixat în rețeaua heteropolianionilor respectivi, rezultînd anioni de forma:



$$[PMnMo_2W_9O_{39}(O_2)]^{5-} \text{ și } [P_2MnMoW_{16}O_{61}(O_2)]^{8-}$$

pe care apoi îl pot ceda prin aducere la temperatura camerei sau prin barbotare de azot molecular.

Cea mai spectaculoasă și recentă posibilitate de aplicare se referă la heteropolianionii cu heteroatomi posesori de perechi de electroni neparticipanți, care sînt capabili să funcționeze ca liganzi de sechestrare (criptanzi) și să formeze criptați, în special cu metale din blocul *s*.

24. Materiale magnetice

Multe din realizările tehnicii contemporane de vîrf nu ar fi posibile fără existența unor materiale magnetice cu calități superioare.

În principal, acestea sînt constituite din aliaje ale fierului cu diferite metale sau din oxizi dubli (ferite), și unele și altele fiind capabile să deformeze un cîmp magnetic și să concentreze liniile de forță în regiunea în care se găsesc.

Luînd în considerare caracteristicile magnetice, materialele de acest gen se clasifică în *materiale magnetice dure*, cele care păstrează magnetizarea și după încetarea acțiunii cîmpului magnetizant, și *materiale magnetice moi*, cele care pierd magnetizarea în absența cîmpului magnetizant. De aici precizarea că denumirile de dure sau moi nu se referă la proprietățile fizice propriu-zise, în practică fiind cunoscute materiale magnetice moi cu duritate mare și invers.

24.1. Materiale magnetice dure

Caracteristica fundamentală a materialelor magnetice dure este subliniată, așa cum s-a arătat mai înainte, de faptul că ele își păstrează magnetizarea și după îndepărtarea cîmpului magnetizant exterior. În general, fluxul magnetic obținut la saturație nu rămîne constant, ci scade în timp după o lege logaritmică, în urma unui fenomen de îmbătrînire naturală. Totodată, stabilitatea lor depinde și de alți factori care pot influența caracteristicile magnetice, cum sînt: solicitările mecanice (șocuri, vibrații), cîmpurile străine (electromagnetice, ale mașinilor electrice etc.) și temperatura, cel mai important factor care, pe măsură ce crește, conduce la scăderea fluxului magnetic.

Materialele magnetice dure se utilizează la fabricarea magneților permanenți utilizați în instalațiile care produc energie electrică, mecanică, acustică etc. și ele constau din aliaje metalice turnate, din pulberi de aliaje metalice presate ori din pulberi de oxizi dubli hexagonali (ferite) presate și sinterizate după metode ale metalurgiei pulberilor.

Majoritatea magneţilor permanenţi turnaţi sînt aliaje ale fierului cu diferite metale, în special tranziţionale. Un loc important îl ocupă aliajele fierului cu aluminiu şi nichel *(Alni)*, cele cu aluminiu şi cobalt *(Alnico)* sau cele bogate în cobalt, cu conţinut de vanadiu *(Vicalloy)*. De asemenea, se cunosc şi aliaje pe bază de mangan sau cu metale preţioase (Pt + Co).

Aliaje magnetice turnate. Majoritatea aliajelor magnetice dure se obţin în cuptoare electrice cu arc sau cu inducţie, în atmosferă cu aer sau gaz (argon), care să asigure un timp scurt de topire şi o agitare bună a băii (pentru omogenizare), constituită din materii prime pure, după care se toarnă direct din cuptor în forme (bare). La topirea în cuptor deschis, şarja se acoperă cu zgură protectoare (sticlă pisată, cînd se lucrează în creuzet acid). Elementele componente se introduc în cuptor într-o anumită ordine. De exemplu la aliajele alni şi alnico se introduc mai întîi fierul, nichelul şi cobaltul, apoi cuprul şi la sfîrşit aluminiul.

Deoarece magneţii rezultaţi prin turnare au caracteristici magnetice slabe, mai ales dacă răcirea după solidificare nu s-a făcut într-un timp critic corespunzător, sînt necesare tratamente termice de omogenizare şi revenire. Omogenizarea se realizează la temperaturi înalte, cuprinse între 1100—1300°C, cu răcire controlată, cu circulaţie de aer sau cu apă clocotită, urmată de o revenire în jur de 600°C, cu răcire lentă în cuptor. Practic, tratamentul termic se realizează în două cuptoare: într-unul se face o preîncălzire lentă pînă la 700°C, iar în celălalt, o încălzire rapidă pînă la temperatura de omogenizare prescrisă, apoi se răceşte în timp critic. Acest tratament de revenire este de lungă durată, de la cîteva ore pînă la două zile şi el limitează mărimea magneţilor pentru obţinerea caracteristicilor optime. Uneori răcirea se face în cîmp magnetic puternic (8000 A/cm ~ 10 000 Oe), pentru a imprima aliajelor caracteristici magnetice superioare. Revenirea se realizează în cuptoare încălzite cu sîrme rezistive (Kanthal, crom-nichel).

Principalele dezavantaje ale magneţilor turnaţi se referă la faptul că se obţin greu în dimensiuni mici şi complicate, la turnare se face risipă de material, iar produsele finite pot prezenta goluri şi fisuri.

Magneţi obţinuţi prin metalurgia pulberilor. *Magneţi prin presarea şi sinterizarea pulberilor.* Pulberile elementelor componente pure se amestecă în raporturi determinate, în mori turnante cu palete, pentru o cît mai bună omogenizare, apoi se presează în matriţe de oţel şi se sinterizează la temperaturi cuprinse între 1250—1370°C, în atmosferă de argon. După sinterizare, produsele obţinute se rectifică cu pietre abrazive la dimensiuni prescrise, apoi se supun la tratamente termice de omogenizare şi revenire, identice cu ale magneţilor turnaţi.

Dintre elemente, aluminiul nu se introduce ca pulbere pură, ci sub formă de prealiaj (50% Fe + 50% Al), pulbere.

Proprietăţile magnetice ale aliajului rezultat depind de puritatea materiilor prime, de mărimea particulelor, de densitatea obţinută după sinterizare şi de tratamentul termic de omogenizare şi revenire. Aceste proprietăţi sînt comparabile cu ale magneţilor turnaţi. În general, cîmpul coercitiv este la fel de mare, însă inducţia remanentă şi energia magnetică sînt cu circa 5—10% mai mici.

Principalele avantaje ale magneților sinterizați se referă la : menținerea în limite strînse a compoziției dorite, structură omogenă și deci flux magnetic uniform, rezistență superioară la șocuri și vibrații și utilizarea integrală a materiilor prime.

În general, aceștia au preț de cost mai ridicat și energii magnetice mici, deoarece nu se pot obține cristale dirijate. Pe această cale se obțin, în special, magneții oxidici din ferite. Amestecul oxidic în raporturi stoechiometrice se presează, se presinterizează la 1100°C, se macină în mori cu bile, se presează din nou sub acțiunea unui cîmp magnetic puternic (8000 A/cm ~ 10000 Oe) și apoi se sinterizează a doua oară la 1100—1300°C.

Pentru obținerea de magneți flexibili plastici, pulberile de magneți oxidici se amestecă cu un liant și, prin metoda de extrudere, se fabrică sub formă de benzi care se taie în dimensiuni dorite.

De asemenea, se pot produce și magneți metalici de tipul *alni* (Al—Ni—Fe) și *alnico* (Al—Ni—Co—Fe). Pulberile componenților în stare pură se amestecă în raporturi stoechiometrice, în mori turnate cu palete, se presează în matrițe de oțel și se sinterizează la temperaturi cuprinse între 1250—1370°C, în atmosferă de hidrogen. Pentru omogenizare și revenire se supun la tratamente termice identice cu ale magneților turnați. Omogenizarea se realizează la temperaturi mai ridicate cu aproximativ 30°C decît în cazul magneților turnați.

Magneți din pulberi de aliaje presate la rece. În cazul aliajelor fragile, obținute în cuptoare de inducție sau cu arc, în atmosferă inertă de heliu sau argon, după turnare în bare, acestea se transformă în pulberi fine prin uscare în mori vibrante în prezență de toluen. După îndepărtarea toluenului, se magnetizează în cîmp magnetic puternic (8000 A/cm ~ ~ 10000 Oe), se pun în matrițe de oțel, se acoperă cu un strat subțire de staniu și se presează la 80 kN/cm^2. În unele cazuri, pulberea se presează fără a fi acoperită cu staniu. După prima presare, acestea se împachetează în folii de plumb umectate cu mercur, se presează din nou la presiuni moderate timp de 10 ore, apoi se presează încă odată la presiuni mari.

Pe această cale se prepară magneți din compuși ai pămînturilor rare, cum sînt cei de tip MCo_5, unde M = Y, La, Ce, Pr, Sm, sau de tip $M_2(Co, Fe)_{17}$, de exemplu $Sm_2(Co_{1-x}Fe_x)_{17}$.

Principalele materiale magnetice dure din care se confecționează magneții permanenți pot fi clasificate în :

Oțeluri cu structură martensitică, obținute prin răcire rapidă a oțelurilor de la o temperatură înaltă, prin turnare și forjare. Forjarea și laminarea se fac între 1000 — 1500°C, după care se călesc la 810—880°C. Sînt dure și rezistente la solicitări mecanice, însă au ca principal dezavantaj slăbirea proprietăților magnetice în timp, chiar la temperatura ambiantă. Pentru prevenirea acestui fenomen de îmbătrînire se supun la tratamente termice, care constau din menținerea timp de cîteva ore la 100—120°C sau fierberea în apă ori ulei mai multe ore.

Printre ele se disting:

— oţelul cu 6% W, cu caracteristici superioare oţelului cu carbon;
— oţelul cu 3,5% Cr, mai puţin sensibil la tratamentele chimice;
— oţelul cu 3—35% Co, cu caracteristici superioare celor cu wolfram şi cobalt, deoarece ajută la difuzarea carbonului în fier.

Aliaje de fier uşor laminabile. Fierul formează cu unele metale tranziţionale (Co, Cr, V, Mn, Ni, Mo), uneori şi în prezenţă de aluminiu, aliaje care suportă deformări plastice prin forjare şi laminare, chiar la rece, şi în dimensiuni mici cu inducţii mari. Printre acestea se remarcă aliajele de tip:

Vicalloy (Fe—Co—V), bogate în cobalt şi cu conţinut de vanadiu care se folosesc sub formă de tablă de grosimi sub 1 mm sau de sîrme cu diametrul pînă la 3 mm;

Remendur (Co—V—Mn—Fe), din familia *vicalloy*, care are cea mai mare inducţie remanentă (20 000 Gs ~ 2 T) dintre toate aliajele magnetice dure cunoscute şi este foarte stabil la temperatură. Se utilizează acolo unde se cer dimensiuni mici şi inducţii mari, cum sînt: ace de busolă, miezuri pentru memorii, motoare cu histerezis etc.

Aliaj Fe—Co—Cr, mai puţin costisitor ca remendurul, uneori cu circa 1% Si;

Aliaj Fe—Ni—Al—Ti, cu inducţie remanentă mare (15 000 Gs ~ 1,5T) uşor forjabil şi laminabil;

Aliaj Fe—Cu cu mici cantităţi de mangan şi siliciu, forjabil şi laminabil la rece şi la cald;

Aliaj cunife (Cu—Ni—Fe), cel mai ductil material magnetic dur, rezistent la solicitări mecanice şi vibraţii pronunţate, utilizat în electronică la înregistrări;

Aliaj Fe—Cu—Mn, laminabil la dimensiuni foarte reduse. Avînd coeficient de dilatare foarte apropiat de al sticlei, se poate suda cu sticla, proprietate care îi conferă utilizări în electronică (relee capsulate etc.);

Aliaj cunico (Cu—Ni—Co), caracterizat prin cîmp coercitiv mare şi inducţie remanentă mică;

Remalloy (Co—Mo—Fe), aliaj cu inducţie remanentă mai mare decît a aliajelor cunico, uşor de laminat la dimensiuni mici;

Aliaj Cr—Ni—Fe, laminabil la rece şi la cald, cu capacitate mare de înmagazinare, utilizabil sub formă de sîrmă la înregistrări.

Aliaje de fier cu magnetostricţiune mică. Aliajele de fier bogate în cobalt şi cu mici cantităţi de Au, Ti, Be sau Nb sînt uşor forjabile şi laminabile la cald. Ele se pot obţine în dimensiuni foarte reduse, de ordinul fracţiunilor de milimetru, şi se utilizeaă în dispozitive electronice ca elemente de memorie, control şi comandă.

Aliajele alni (Al—Ni—Fe), conţin pe lîngă fier, nichel şi aluminiu, deseori mici cantităţi de cupru, uneori şi titan. Elementele C, P, S,. Si şi Mn sînt dăunătoare. Din aliajele alni se fabrică peste 25% din magneţii permanenţi şi peste 47% din totalul magneţilor. Ele sînt de preferat în cazurile cînd nu se cer energii magnetice prea mari.

În prezent este tendința de înlocuire a lor cu aliaje alnico. Dintre ele, aliajul *alni* 25 este cel mai bun pentru confecționarea magneților mijlocii, avînd energie magnetică optimă. Pentru magneți de dimensiuni mici, utilizați pentru sonerii, cască, aparate de măsurat, de bord, etc. se recomandă magneți *alni* 22 și 23, cu inducție mare și cîmp coercitiv mic. Aliajul *alni* 28, cu cîmp coercitiv mare și energie magnetică mare, se recomandă la fabricarea magneților de dimensiuni și secțiuni mari.

Aliajele alnico (Al—Ni—Co—Fe). Spre deosebire de aliajele *alni*, ele conțin pe lîngă fier, nichel, aluminiu și cobalt, uneori cu mici adaosuri de niobiu, carbon, sulf, siliciu etc., care le imprimă caracteristici speciale. Cea mai mare parte din producția de magneți permanenți se realizează, în special, din aliaje alnico. Datorită cobaltului care mărește inducția de saturație și modifică viteza critică de răcire, din aceste aliaje se fabrică magneți permanenți cu caracteristici bune, de diferite secțiuni. Dintre ele se remarcă aliajul *alnico* 12, cunoscut sub diferite denumiri (*Koerzit* 160, *Oerstit* 160 etc.), precum și aliajul *alnico*-15, cu caracteristici magnetice superioare, din care se obțin magneți de diferite dimensiuni.

Aliaje pe bază de mangan. Deși manganul nu este feromagnetic, prin aliere cu alte elemente (Al, Bi, Ti) poate deveni feromagnetic.

Dintre ele cel mai avantajos este aliajul Mn—Al, deoarece nu conține materii prime deficitare, are stabilitate termică superioară feritelor, este anticorosiv și are cîmp coercitiv mare, asemănător cu al feritelor.

Feritele hexagonale (magneți oxidici). Feritele zise „hexagonale", de tipul $MFe_{12}O_{19} \sim MO \cdot 6Fe_2O_3$, unde $M = Sr, Ba, Pb$, pot fi utilizate pentru producerea magneților permanenți. Acești magneți au cîmp coercitiv mare și o stabilitate bună împotriva cîmpurilor străine. Deoarece au rezistivitate electrică foarte ridicată, se pot utiliza la frecvențe înalte, cu pierderi mici prin curenți turbionari. În comparație cu magneții metalici, au inducție remanentă scăzută, temperatură Curie mică și energie magnetică mai redusă decît magneții *alnico*. Magneții oxidici se comercializează sub diferite denumiri: elferit, ferroxdure, baferit, magnodur, spinalor, siferrit și altele și se utilizează pe scară largă, în afară de cazurile în care este necesară stabilitate la variații de temperatură.

Magneți permanenți cu conținut de pămînturi rare. Elementele din grupa III*B* (ytriu și lantan) și lantanoidele (ceriu, prasеodim, samariu) pot forma cu elementele din blocul *d* (cobalt, fier) compuși intermetalici feromagnetici, prin turnare sau prin metalurgia pulberilor (presare la rece sau presare și sinterizare).

Dintre magneții turnați se menționează:

— $SmCo_5$, $CeCo_5$;
— $Co_{3,8}$, $Cu_{0,9}Fe_{0.5}$ Ce; $Co_{3,,5}Cu_{0,75}$ $Fe_{0,5}$ Ce;
— $Co_{3,8}Fe_{0,5}Cu_{1,1}Ce_{0,25}Sm_{0,75}$; $Co_{3,2}Fe_{0,5}Cu_{1,2}Ce_{0,25}Sm_{,075}$.

Astfel de magneți au cîmpuri coercitive mari și inducție remanentă mică.

În tabelul 24.1 se prezintă cîteva exemple de materiale magnetice dure și unele proprietăți ale lor.

Materiale magnetice dure.

Denumirea aliajului	Compoziția în %	Inducția magnetică remanentă, B_r, în Gs, (T)	Cîmpul coercitiv, H_c, în Oe, (A/m)	Energia magnetică maximă, $(BH)_{max}$, în MGs Oe, (mWs/cm³)
Oțel-carbon	0,9-1,0C;0,5Mn;rest Fe	9.000;(0,9)	50;(40)	0,20;(1,59)
Oțel-crom	3,5Cr;0,9C;0,3Mn; rest Fe	9,800;(0,98)	70;(56)	0,29;(2,30)
Oțel-wolfram	6W;0,5Cr;0,7C;rest Fe	10.300;(1,03)	70;(56)	0,30;(2,40)
Oțel-cobalt	3Co;0-1W;5-9Cr;1,0C 0-1,5Mn; rest Fe	7.200;(0,72)	130;(104)	0,35;(2,8)
	9Co;0-1W;5-9Cr;1,0C 0-1,5Mo; rest Fe	7.800;(0,78)	160;(127)	0,50;(4,0)
	35Co;5-6W;3-6Cr; 0,9C; rest Fe	9.000;(0,9)	250;(200)	0,93;(7,40)
Vicalloy I	9,5V;52Co;rest Fe	13.000-16.000; (1,3-1,6)	230-60;(180-50)	0,5-1,15;(4,0-11,9)
Vicalloy II	13V;52Co;rest Fe	9.500-11.000; (0,95-1,10)	330-280;(260-220)	1,7-22;(13,5-17,5)
Aliaj Fe-Co-Cr	30Co;15Cr;rest Fe	16.500;(1,65)	30-50;(24-40)	—
Aliaj Fe-Co-Cr-Si	31Cr;23Co;1Si; rest Fe	11.500;(1,15)	660;(530)	4,1;(33)
Aliaj Fe-Ni-Al-Ti	8-25Ni;1-5Al;1-2Ti; rest Fe	15.000;(1,5)	10-70;(8-55)	—
Aliaj Fe-Cu	30-72;rest Cu	—	210;(168)	1,8;(14,4)
Cunife 1	60Cu;20Ni;20Fe	5.700;(0,57)	590;(480)	1,85;(15,0)
Cunico 1	50Cu;21Ni;29Co	3.400;(0,34)	710;(570)	0,85;(6,9)
Remalloy	12Co;17-20Mo;rest Fe	10.000;(1,0)	230;(184)	1,1;(8,8)
Remendur	52Co;3,5V;0,5Mn; rest Fe	20.000;(2)	40;(32)	0,5;(4)
Alni 22	21,5Ni;11Al;4,5Cu; rest Fe	5.600;(0,56)	580;(46)	1,25;(1,0)
Alnico 12	17Ni;10Al;12,5Co;6Cu; 0-0,5Ti;rest Fe	6.400;(0,64)	480;(38)	1,37;(10,80)
Alnico 15	17Ni;9Al;15Co;6Cu; rest Fe	7.000;(0,70)	550;(44)	1,60;(12,74)
Aliaj Mn-Al	71,06Mn;rest Al	5.250;(0,52)	2960;(2,360)	3;(32)

24.2. Materiale magnetice moi

Materialele magnetice moi se caracterizează prin aceea că se demagnetizează după încetarea cîmpului magnetizant. Ele au cîmp coercitiv mic, permeabilitate magnetică mare și ciclu histerezis îngust. Se folosesc în curent continuu și alternativ, la frecvența rețelei sau mai mari.

Deoarece solicitările mecanice, cum sînt: operațiile de tăiere, ștanțare, găurire, presare sau îndoire, înrăutățesc caracteristicile magnetice, pentru restabilirea lor, materialele magnetice moi se supun unor tratamente termice în vid, hidrogen sau alt gaz protector, la temperaturi determinate. Printre aceste materiale se numără: fierul moale, fonta, oțelul, aliajele de fier-siliciu, de fier-siliciu-aluminiu, de fier-nichel, feritele și altele.

Fierul moale, cu proprietăți magnetice pronunțate, se clasifică în mai multe sorturi: fier foarte pur (99,99), fier tehnic pur (99,5—99,90%),

fier electrolitic și fier carbonil. După prelucrările mecanice, aceste materiale se supun la tratamente termice la 800°C, în vid sau atmosferă protectoare, timp de una sau mai multe ore, pentru restabilirea caracteristicilor magnetice.

Fontele prezintă proprietăți magnetice care variază mult de la un sort la altul. Astfel, pe cînd cementita are un cîmp coercitiv mare (~ 80 A/cm), la fonta feritică el este de circa zece ori mai mic (~ 8 A/cm). Impuritățile influențează negativ proprietățile. Pe cînd carbonul sub formă de grafit este mai puțin dăunător, carbonul din soluția solidă de cementită are influență mai mare. Fosforul mărește cîmpul coercitiv și micșorează permeabilitatea, iar siliciul mărește permeabilitatea și scade magnetizarea de saturație. Fontele se folosesc la confecționarea carcaselor electrice, la juguri, la piese polare etc.

Oțelurile, în general, au permeabilitate mică, inducție de saturație mare (14 000—19 000 Gs ~ 1,4—1,9 T) și cîmpuri coercitive peste 20 A/cm. Ele se supun la tratamente termice în jur de 900°C, cu răcire lentă în cuptor. După nevoi, se aleg oțeluri aliate cu nichel sau crom și molibden, cu caracteristici mecanice bune, oțeluri anticorosive cu crom și titan, sau oțeluri cu cobalt și wolfram pentru mașini care funcționează la temperaturi ridicate.

Aliajele Fe—Si sînt cele mai utilizate materiale magnetice sub formă de tablă, bare sau diferite alte profile.

Deși siliciul mărește fragilitatea materialelor și micșorează inducția de saturație cu 0,048 T la 1 % Si, el mărește rezistivitatea fierului și micșorează pierderile de curent alternativ prin curenți turbionari. Pentru reducerea acestor pierderi se folosește tablă silicioasă laminată la cald și izolată cu hîrtie subțire de 0,03 mm sau cu pelicule de lacuri sintetice groase de 0,02 mm. Uneori siliciul poate fi înlocuit parțial cu aluminiu.

Aliajele alsifer (Al—Si—Fe) au proprietăți comparabile cu *permaloyurile* și nu conțin materiale deficitare. Se obțin prin metode specifice metalurgiei pulberilor.

Aliajele permalloy (Ni—Fe) ocupă un loc de frunte între materialele magnetice moi. Cu cît sînt mai bogate în nichel, crește permeabilitatea magnetică. Proprietățile lor se îmbunătățesc prin adaos de Mo și Cu pînă la 5 %.

Aliajele supermalloy (Ni—Fe—Mo—Mn—Si), bogat aliate cu nichel (~ 79%), au cea mai mare permeabilitate magnetică (μ_{max} = 800 000—100 0000) dintre toate materialele practic folosite, sînt ductile și pot fi laminate pînă la 0,025 mm.

Feritele, de tip $MO \cdot Fe_2O_3 \sim MFe_2O_4$, unde M = Mg, Ni, Zn, Mn, Cu etc. sînt materiale magnetice moi, cu rezistivitate electrică foarte mare ($10^2 - 10^8 \Omega cm$), spre deosebire de materialele metalice ($10^{-5} - 10^{-4} \Omega cm$),

Tabelul 24.2.

Materiale magnetice moi și nemagnetice.

Denumirea aliajului	Compoziția în %	Permeabilitatea magnetică		Inducția magnetică, remanentă, B_r, în Gs, (T)	Cîmpul coercitiv, H_c în Oe, (A/m)
		inițială, μ_i	maximă, μ_{max}		
Fierul moale					
Fontele					
Oțelurile					
Aliajele Fe-Si	6-9Si; rest Fe	1000-1300	9,900-10,800	(0,776-0,600)	(0,240-0,172)
Aliajele Alsifer	7,5Si; 5,5Al; rest Fe				
Aliajele Permalloy	65-80Ni; rest Fe				
Aliajele Supermalloy	79Ni; 5Mo; rest Fe	55000-12000	800000 - 1.000.000		0,003-0,009 (0,0024-0,007)
Aliaj Nimonic 80	75Ni; 20 Cr	1,001			
Aliaj Monel K	66Ni; 29Cu; 75Al; 0,75 Mn				
Aliaj Monel H	63Ni; 21Cu; 0,75Mn 3Li				
Aliaj Monel S	63Ni; 30Cu; 0,75Mn; 4,0Si				

din care cauză pierderile prin curenți turbionari sînt foarte reduse. De asemenea, ele au inducție de saturație, inducție remanentă și permeabilitate magnetică mică. Sînt rezistente în aer umed, apă, apă de mare, acizi diluați și se lipesc cu rășini sintetice. Ca dezavantaje sînt fragile și dure, din care cauză se prelucrează greu mecanic.

Feritele se obțin prin prepararea și sinterizarea amestecurilor stoechiometrice de pulberi din oxizi metalici. Caracteristicile lor depind, în mod esențial, de condițiile de elaborare, mai ales de: puritate și raportul componentelor, de condițiile de presinterizare, de metoda și durata măcinării, de dimensiunea particulelor, de temperatură și atmosfera în care se face sinterizarea, de viteza de răcire, de porozitate și duritate.

Feritele au o largă utilizare în automatică, electronică și telecomunicații, fiind utilizate la fabricarea miezurilor de transformatoare, de bobine de șoc, de amplificatoare magnetice, instalații și echipamente moderne de radio și televiziune, mașini electronice de calcul, instalații de înregistrare etc.

Aliajele magnetostrictive variază dimensional sub acțiunea unui cîmp magnetic. Aliajele bogate în cobalt prezintă magnetostricțiune pozitivă (se alungesc), iar cele bogate în nichel sau aluminiu, o magnetostricțiune negativă (se contractă). Astfel de aliaje se folosesc la generatoarele sonore și ultrasonore.

Filmele termomagnetice sînt pelicule subțiri de metale pure, de aliaje *(Permalloy)* sau de ferite cu capacitate mare de înmagazinare, utilizate în dispozitivele eletronice de memorie, calculatoare digitale etc.

Se obțin prin depunere electrolitică, prin evaporare în vid, condensare pe suport sau prin pulverizare ionică sau catodică.

Materialele nemagnetice se caracterizează printr-o permeabilitate magnetică foarte mică ~ 1,01, la un cîmp de 80 A/cm (100 Oe), la temperatura ambiantă.

Printre ele se află: aluminiul, cuprul şi aliajele lor, oţelurile cu structură austenitică, uneori cu conţinut de crom şi nichel, fontele şi aliajele speciale bogat aliate cu crom şi nichel, de tip *nimonic*, cu caracteristici mecanice bune, inoxidabile şi anticorosive. De asemenea, se remarcă şi aliajele *monel*, cu conductibilitate electrică mare.

În tabelul 24.2 se dau cîteva exemple de materiale magnetice moi şi nemagnetice, cu principalele lor proprietăţi.

25. Produşi de sinteză fină anorganică

25.1. Ferite

Feritele sînt compuşi oxidici pe bază de oxid de fier (III) combinat cu unul sau mai mulţi oxizi de metale în stare de oxidare (II). Ele se caracterizează prin moment magnetic mare ($\sim 5\ \mu B$) şi proprietăţi ferimagnetice.

Structural, cele mai importante ferite prezintă reţele de tip: spinel normal, spinel invers, ferite aşa-zise hexagonale şi ferite cu structură granitică.

Feritele cu structură de spinel normal sînt oxizi dubli de tip $M^{II}Fe_2^{III}O_4 \sim M^{II}O \cdot Fe_2^{III}O_3$, unde M^{II} = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd. Structura lor constă dintr-o reţea cubică centrată alcătuită din ioni de oxigen, în cadrul căreia jumătate din golurile octaedrice sînt ocupate cu ioni de fier (III), iar o optime din golurile tetraedrice sînt ocupate cu ioni de metal (II).

Feritele cu structuri de spinel invers, de tip $Fe^{III}(M^{II}Fe^{III})O_4$, unde M^{II} = Mg, Fe, Ni, Cu, structural, se deosebesc de cele anterioare prin faptul că în cadrul unei celule elementare, 8 ioni de fier (III) ocupă golurile tetraedrice, iar alţi 8 ioni de fier (III) şi 8 ioni de metal (II) se află distribuiţi întîmplător în 16 goluri octaedrice. Un bun exemplu de ferită de acest gen îl constituie magnetita $Fe_3O_4 \sim FeO \cdot Fe_2O_3$.

Feritele spinelice, indiferent de tip, prin încălzire la temperaturi înalte ($\sim 1000°C$) tind spre o aranjare static dezordonată, care se poate păstra prin răcire bruscă (călire), spre deosebire de probele răcite încet. În amestec, feritele spinelice simple se aliază formînd soluţii solide în orice proporţie, de formulă generală:



$$M_x^{2+}Fe_{1-x}^{3+}[M_{1-x}^{2+}Fe_{1+x}^{3+}]O_4$$

În cazul cînd $x = 0{,}8$, iar $M^{2+} = Ni^{2+}$, se obţine



$$Ni_{0,8}^{2+}Fe_{0,2}^{3+}[Ni_{0,2}^{2+}Fe_{1,8}^{3+}]O_4$$

Feritele spinelice sînt materiale magnetice moi, care, în comparaţie cu materialele metalice magnetice, au inducţie de saturaţie, inducţie rema-

nentă și permeabilitate magnetică mai mică. Rezistivitatea lor are valori foarte mari (10^2-10^8 Ωcm) față de a materialelor metalice, de numai $10^{-5}-10^{-4}$ Ωcm. Din această cauză, pierderile prin curenți turbionari la feritele spinelice sînt minime, acestea putînd fi utilizate cu succes la frecvențe înalte. Totodată, ele se remarcă prin rezistență la umezeala aerului, în apă și apa de mare, în acizi diluați, putînd fi lipite cu rășini sintetice. Principalul dezavantaj al lor îl constituie fragilitatea și duritatea mare, care necesită prelucrări mecanice cu pietre abrazive speciale. În tabelul 25.1 se dau caracteristicile magnetice ale unor ferite moi spinelice.

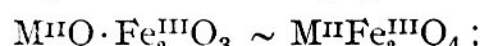
Tabelul 25.1

Caracteristicile magnetice ale unor ferite moi, spinelice, de tip $MO \cdot Fe_2O_3$; M = Mg, Mn, Ni, Cu, Zn.

Denumirea	Producător	Permeabilitatea inițială, μ_i	Frecvența optimă, MHz	Temperatura Curie, °C	Cîmp coercitiv, H_c Am/cm	Inducție maximă, T
Ferită A_1	România	600	0,2-1,6	>220	0,5	0,4
Ferită A_5	România	2200	0,001-0,1	>150	0,2	0,43
Ferită A_{51}	România	2200	0,001-0,1	>160	0,2	0,4
Ferită D_1	România	9	30-200	>300		
Ferită D_5	România	50	10-80	>450		
Siferrit U 60	Siemens	8	110-1000	<250	10	0,011
Siferrit K 12	Siemens	24	3-40	>400	12	0,0145
Siferrit M 11	Siemens	250	0,4-2	>170	1,5	0,034
Manifer 110	Hermsdorf	100	3	>300	1,2-1,4	

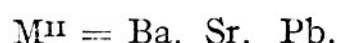
Feritele de tip spinelic au o largă utilizare în automatică, electronică și telecomunicații, la fabricarea miezurilor de transformatoare, de bobine de șoc, de amplificatoare magnetice, instalații și echipamente moderne de radio și televiziune, mașini electronice de calcul, instalații de înregistrare etc.

Feritele așa-zise hexagonale se disting prin două tipuri de bază:



$$M^{II}O \cdot Fe_2^{III}O_3 \sim M^{II}Fe_2^{III}O_4;$$

$M^{II}O \cdot 6Fe_2^{III}O_3 \sim M^{II}Fe_{12}^{III}O_{19}$, denumite ferite de tip M, unde



$$M^{II} = Ba, Sr, Pb.$$

Cele mai importante sînt feritele de tip $MFe_{12}O_{19}$, cu rețele de tipul manganoplumbitei, în care ionii de oxigen alcătuiesc o rețea parțial hexagonală compactă, parțial cubică cu fețe centrate, în care ionii de M^{2+} pot participa alături de cei de oxigen, la formarea rețelei compacte a oxigenului. În cadrul acesteia, ionii de Fe^{2+} ocupă golurile octaedrice, tetraedrice și cele de bipiramidă trigonală. Recent s-au sintetizat și alte tipuri de ferite:

— ferite de tip W: $BaO \cdot 2MO \cdot 8Fe_2O_3 \sim BaM_2Fe_{16}O_{27}$, unde M = = Mn, Fe, Co, Zn;

— ferite de tip Y: $2BaO \cdot 2MO \cdot 6Fe_2O_3 \sim Ba_2M_2Fe_{12}O_{22}$, unde M = = Mn, Zn, Co, Ni, Cu;

— ferite de tip Z: $3BaO \cdot 2MO \cdot 12Fe_2O_3 \sim Ba_3M_2Fe_{24}O_{41}$, unde M = = Mg, Co, Ni, Cu;

— ferite de tip S: $2MO \cdot 2Fe_2O_3 \sim M_2Fe_4O_8$

Aceste tipuri de ferite se pot alia și forma soluții solide speciale.

Feritele cu structură hexagonală sînt materiale magnetice dure, utilizate la fabricarea magneților permanenți. Ele au cîmp coercitiv mare, permeabilitate reversibilă mică, stabilitate contra cîmpurilor străine și rezistivitate electrică ridicată. Principalele dezavantaje constau în inducția remanentă scăzută în comparație cu a magneților permanenți, temperatură Curie mică și variație a fluxului magnetic în funcție de variațiile de temperatură, de circa zece ori mai redusă decît a magneților de tip *alnico*.

Feritele de acest gen se produc în mai multe variante: izotrope, anizotrope, cu inducție sau cîmp coercitiv mare, cu curbă de demagnetizare dreaptă sau curbată etc. Din cauza tehnologiilor de fabricație, dimensiunile lor maxime sînt de 100 mm diametru și 40 mm lungime. Feritele de bariu și de stronțiu se comercializează sub diferite denumiri cum sînt: *Elferit, Baferit, Caslox, Magnadur, Manifer Siferrit, Spinal, Ferroxdure, Koerox, Oerstit* etc. În tabelul 25.2 se dau caracteristicile magnetice ale unor ferite dure, hexagonale. Deși energia magnetică este mai redusă decît a magneților de tip *alnico*, deoarece în compoziția lor nu intră materiale scumpe și deficitare, precum și datorită cîmpului coercitiv mare și a stabilității magnetice bune, magneții permanenți confecționați din ferite hexagonale se folosesc pe scară largă la frecvențe înalte cu pierderi mici la curenții turbionari și contra cîmpurilor străine, cu excepția cazurilor cînd se cere stabilitate la variații de temperatură.

Feritele cu structură granitică sînt de tipul $3M_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3 \sim 2M_3Fe_5O_{12}$, unde M = Y, Gd. Spre deosebire de feritele de tip spinel, acestea nu formează o rețea compactă de ioni de oxigen. În cadrul celulei elementare care cuprinde 8 molecule de $M_3Fe_5O_{12}$, adică 24 ioni de M^{3+}, 40 ioni de Fe^{3+} și 96 ioni de oxigen, realizează o serie de goluri octaedrice și tetraedrice în care sînt incluși ionii de Fe^{3+} și anume: 16 în golurile octaedrice, iar restul în golurile tetraedrice. Ionii de M^{3+} ocupă poziții aparte, fiind octacoordinați de ionii de oxigen. În figura 25.1 se prezintă structura cristalină cubică a acestor ferite, de tip dodecaedru romboidal

Tabelul 25.2

Caracteristicile magnetice ale unor ferite dure, hexagonale, de tip $MFe_{12}O_{19}$; M = Sr, Ba.

Denumirea	Producător	Inducție remanentă B_r, Gs	Cîmpul coercitiv, H_c, Oe	Inducție la punctul optim, B_0, Gs	Cîmpul în punctul optim, H_0, Oe	Energia magnetică $(BH)_{max}$ MGsOe
Elferit I_1	România	⩾2000	⩾1650	~1000	~800	⩾ 0,8
Elferit K_1	România	⩾3500	⩾2800	~1800	~1600	⩾ 2,8
Elferit K_2	România	⩾3850	⩾1600	~2600	~1200	⩾ 3,2
Elferit L_1	România	⩾1400	⩾1200	~700	~630	⩾ 0,44
Ferroxdure 100	Philips	2100-2200	1600-1650	1200	800	0,9-0,95
Ferroxdure 260	Philips	3250-3350	2800-2900	1650	1600	2,4-2,6
Ferroxdure 280	Philips	3400-3500	2800-3000	1750	1600	2,6-2,8
Ferroxdure 330	Philips	3600-3700	2800-3000	1900	1700	3,0-3,2
Ferroxdure 360	Philips	3800-3900	2000-2200	1950	1800	3,4-3,5

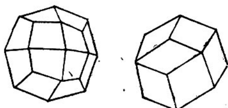


Fig. 25.1. Cristale de ferite hexagonale în formă de dodecaedru romboidal.

Metode de obţinere. Principial, sinteza feritelor se realizează pe baza metodelor generale utilizate pentru obţinerea oxizilor dubli, printre care se evidenţiază:

Calcinarea coprecipitatelor de hidroxizi, carbonaţi, oxalaţi etc. obţinute din soluţii ce conţin ionii respectivi. Metoda are avantajul că permite obţinerea unui amestec mai intim de ferite cu dispersare mare şi omogenă.

Calcinarea unor combinaţii mixte, cum sînt oxalato-titanaţii, oxalato-zirconaţii, tartraţii, titanaţii etc. Pe această cale se obţin ferite cu compoziţie stoechiometrică bine definită, foarte omogene şi cu granulaţie fină.

Oxidarea anodică a aliajelor în mediu apos. Pe această cale s-au preparat feritele: $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ şi $MnFe_2O_4$, prin oxidarea aliajelor Fe—Ni, Fe—Co, Fe—Mn, folosite ca anod în electrolit de clorură de sodiu n/10 şi catod de platină.

Sinterizarea amestecurilor mecanice stoechiometrice sau în diferite rapoarte de oxid de fier (III) cu alţi oxizi metalici, după ce în prealabil au fost presate. De obicei se preferă două sinterizări: una la temperatura indicată (presinterizare), a doua la temperaturi mai înalte (1100—1300°C). După prima sinterizare, materialul se sparge şi se macină în mori cu bile, în prezenţa unui lichid, sau se macină uscat în mori vibrante. Pulberea obţinută se presează în matriţe de oţel şi se supune celei de a doua sinterizări. După sinterizare, piesele obţinute se rectifică cu pietre abrazive.

În cazul feritelor hexagonale care se utilizează ca magneţi, aceştia se supun şi unui proces de magnetizare. Uneori, această operaţie se face chiar în timpul presării. În cazul în care feritele se utilizează ca magneţi flexibili, acestea se includ într-un liant, iar prin extrudere se obţin benzi care ulterior se taie în dimensiuni potrivite locului de montare.

Caracteristicile feritelor sinterizate depind în mod esenţial de condiţiile de elaborare, mai ales de: puritatea şi raportul în care sînt conţinute componentele, de condiţiile de presinterizare, de metoda şi durata măcinării, de dimensiunea particulelor, de temperatura la care se face sinterizarea, de viteza de răcire, de porozitate şi de duritate.

În ţara noastră feritele se produc la scară industrială în cadrul uzinei de specialitate de la Urziceni.

25.2. Pigmenţi anorganici

O serie de combinaţii ale metalelor, uneori chiar pulberi fine de metal, foarte variat colorate, greu solubile în apă şi solvenţi, îndeplinesc funcţia de pigmenţi, putînd fi utilizate, atunci cînd sînt fin dispersate, la pregă-

tirea unor vopsele, emailuri, cerneluri etc., în scop decorativ, de protejare a suprafețelor sau în scopuri speciale.

Clasificare. În linii mari, principalii pigmenți anorganici pot fi clasificați după compoziția chimică în:

— *oxizi: albul de titan* (TiO_2), *albul de zinc* (ZnO), oxidul galben de fier ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$ — *ocrul*), oxidul roșu de fier (α-Fe_2O_3 — *hematita*), oxidul negru de fier (Fe_3O_4), cafeniul de mangan (Mn_2O_3 și $MnO(OH)$), oxidul galben de titan și nichel (TiO_2—NiO), oxidul verde de crom (Cr_2O_3), oxihidratul de crom verde ($Cr_2O_3 \cdot 2H_2O$ — *verdele lui Guignet*);

— *oxizi dubli: miniul de plumb* ($2PbO \cdot PbO_2$), albastrul de cobalt ($CoO \cdot Al_2O_3$) sau *albastrul lui Thénard*, ortostanatul de cobalt azuriu ($2CoO \cdot SnO_2$), ortotitanatul de cobalt verde ($2CoO \cdot TiO_2$), cromatul de cobalt verde ($CoO \cdot Cr_2O_3$), verdele de titan de compoziție $Cr_2O_3 \cdot mTiO_2$ și $Cr_2O_3 \cdot mTiO_2 \cdot nH_2O$;

— *amestecuri de sulfuri, seleniuri sau sulfați:* pigmenți galbeni de cadmiu — (80—90,1%) CdS cu (20—1,9%) ZnS, pigmenți roșii de cadmiu pe bază de sulfoselenjură — (35—85%) CdS cu (65—15%) CdSe, pigmenți roșii mercadmiu — (73,5 — 89%) CdS și (26,5 — 11%) HgS, *litoponul alb* ($ZnS + BaSO_4$), *sulfoponul alb* ($ZnS + CaSO_4$);

— *carbonați și sulfați bazici de plumb:* albul de plumb sau *ceruza* — $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$, sulfatul bazic de plumb alb — $PbSO_4 \cdot Pb(OH)_2$;

— *aluminosilicați și silicați: ultramarinul verde* ($Na_8Al_6Si_6S_2O_{24}$), *ultramarinul albastru* ($Na_7Al_6Si_6S_2O_{24}$), silicatul de cobalt albastru ($CoSiO_3$);

— *fosfați și arseniați:* fosfat de crom verde-violet ($CrPO_4 \cdot xH_2O$), fosfat de zinc alb-incolor ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$), fosfat de mangan roz ($Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$), fosfat de plumb alb-sidefat ($Pb_3(PO_4)_2$), fosfat de bariu alb-verzui ($Ba_3(PO_4)_2$), fosfat de fier și amoniu verzui-sidefat ($FeNH_4(PO_4)$), *verdele de Schweinfurth* ($3CuAs_2O_4 \cdot Cu(CH_3COO)_2$), *verdele lui Sheele* (AsO_3CuH), cobalt violet-închis ($Co_3(PO_4)_2$) sau ($Co_3(AsO_4)_2$), cobalt violet-deschis ($CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$);

— *cromați* simpli, bazici sau micști cum sînt: galbenul de crom ($PbCrO_4 \cdot xPbSO_4$), portocaliul de crom ($PbCrO_4 \cdot PbO$), roșul de molibden ($7PbCrO_4 \cdot PbSO_4 \cdot PbMoO_4$ și $7PbCrO_4 \cdot 2{,}5PbSO_4 \cdot PbMoO_4$), cromatul de zinc tribazic, galben-pal ($ZnCrO_4 \cdot 3Zn(OH)_2$), cromatul dublu de zinc și potasiu galben-lămîie ($3ZnCrO_4 \cdot Zn(OH)_2 \cdot K_2CrO_4 \cdot 2H_2O$), tetraoxicromatul de zinc galben ($ZnCrO_4 \cdot 4Zn(OH)_2$), cromatul de bariu galben ($BaCrO_4$), cromatul dublu de bariu și potasiu, galben ($BaK_2(CrO_4)_2$), cromatul de stronțiu galben ($SrCrO_4$), cromatul de calciu galben ($CaCrO_4$);

— *molibdați* albi de tipul: $M^{II}MoO_4$ unde M^{II} = Ca, Sr, Ba;

— *hexacianuri complexe de fier:* albastrul de fier ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3$) denumit și *albastrul Milori, albastrul de Prusia, albastrul de Paris, albastrul de Berlin* etc., verdele de crom format din amestec de galben de crom cu albastru de Berlin, verdele de zinc format din amestec de $ZnCrO_4$ cu albastru de Berlin.

Cu mult succes se utilizează chiar particule fine de metal (pigmenți metalici) cum sînt: bronzurile aurii, bronzurile argintii denumite *bafing*, care formează o oglindă metalică, și cele *non bafing* care nu au aceste proprietăți, precum și pigmenți metalici de aluminiu, zinc, plumb, oțeluri inoxidabile și de nichel.

Principalele caracteristici ale pigmenților. Calitățile pigmenților sînt determinate de o serie de caracteristici, printre care un loc important îl au: culoarea, puterea de colorare și acoperire, rezistență față de unii agenți fizici și chimici (lumină, temperatură, intemperii, solvenți, acizi, baze), categoria de solid (amorf sau cristalin), greutatea specifică, indicele de ulei și altele.

Din prima categorie, *culoarea*, cu atributele ei — tonalitatea, saturația, luminozitatea, intensitatea și strălucirea — caracterizează cel mai bine un pigment și-l deosebește de ceilalți.

Pentru pigmenții de culoare albă, se utilizează noțiunea de *grad de alb*, care se referă la cantitatea de lumină reflectată de o suprafață exprimată în procente, din cantitatea totală de lumină căzută pe suprafața respectivă.

În strînsă legătură cu culoarea, calitățile unui pigment se remarcă și prin *puterea de colorare*, adică acea capacitate a unui pigment colorat de a-și amesteca culoarea cu unul alb, într-o vopsea sau alt sistem dispers, precum și prin *puterea de acoperire*, o proprietate la fel de importantă care se referă la cantitatea, în grame, a unui pigment, necesară pentru acoperirea unei suprafețe de 1 m^2. Ele depind de gradul de dispersie al pigmentului, în sensul că valoarea lor crește odată cu gradul de finețe al particulelor, fapt care reclamă o măcinare avansată a lor. Totodată, puterea de acoperire mai depinde și de indicii de refracție ai pigmentului și liantului, de grosimea stratului de vopsea și de natura liantului.

— În afară de atributele decorative, un pigment trebuie să prezinte rezistență față de o serie de agenți fizici (lumină, temperatură, intemperii) și agenți chimici (solvenți, acizi, baze), pentru ca preparatele în care au fost incluși să reziste în timp la interacțiunea cu aceștia și totodată să-și poată îndeplini și rolul de protejare a unor suprafețe sau alte misiuni speciale.

— Printre alte caracteristici, un rol important îl are și forma cristalină sau amorfă sub care se află dispersat pigmentul, precum și greutatea specifică, ele influențînd viteza de sedimentare, culoarea, puterea de colorare și acoperire.

Un indicator specific lor este indicele de ulei, care se referă la cantitatea minimă de ulei (în grame) necesară pentru umectarea a 100 g pigment, capabile să dea naștere la vopsele rezistente.

25.2.1. Pigmenți albi

Dintre pigmenții anorganici albi, *dioxidul de titan* este cel mai utilizat pe plan mondial. Aceasta se datorește gradului de alb și capacității de albire, de 6—9 ori mai mari decît ale oxidului de zinc și litoponului, precum și puterii sale neobișnuit de mare de acoperire (35—45 g/m^2), fapt care îi permite utilizarea în amestec cu 40—50% materiale de umplutură, fără micșorarea simțitoare a acesteia.

În cantități mari se utilizează peste 300 sortimente de TiO_2 în industria de lacuri și vopsele, cerneluri, materiale plastice, preparate cosmetice, mozaicuri, faianțe etc.

Oxidul de zinc, un alt pigment alb valoros, se utilizează mai ales sub formă de sortimente ce conțin cantități variabile de oxid de plumb, sulfat sau sulfat bazic de plumb, între 0,5—30%. Spre deoaebire de albul de plumb, este netoxic, ireversibil față de hidrogenul sulfurat, iar sub acțiunea razelor ultraviolete prezintă o luminescență puternică. Prin stocare îndelungată în saci devine inutilizabil ca pigment, deoarece se carbonatează. Se utilizează în cantități mari în industria vopselelor, emailurilor, a cauciucului și maselor plastice, hîrtiei și celulozei, în industria textilă, în cerneluri, chituri, pudre și produse cosmetice.

Litoponul, un amestec echimolecular de sulfură de zinc și sulfat de bariu, are o întrebuințare mai redusă din cauza puterii de acoperire scăzute și a sensibilității la lumină, cînd pe baza unui proces fotochimic eliberează zinc metalic și se înnegrește. Pentru remediere se spală cu acizi diluați. Se utilizează în grunduri și chituri, în industria cauciucului, pielii, linoleumului, pentru materiale plastice, tapete lavabile, zugrăveli etc.

Un înlocuitor al litoponului este *sulfoponul*, un amestec echimolecular de sulfat de calciu și sulfură de zinc.

Printre pigmenții albi, un loc important îl ocupă cei anticorosivi, care pot fi clasificați în:

— compuși bazici ai plumbului: *albul de plumb* (ceruza), un carbonat bazic cu compoziție variabilă, cel mai utilizat fiind derivatul $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$, a căror utilizare este în curs de diminuare din cauza toxicității mari;

— fosfați, utilizați mai ales în grunduri sicative, cum sînt:

$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ — alb-incolor, $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ — alb-roz, $Ba_3(PO_4)_2$ alb-verzui și $Pb_3(PO_4)_2$ — alb-sidefat;

— molibdații și paramolibdații de calciu, stronțiu sau zinc au efecte anticorozive remarcabile. În particular, molibdatul de zinc are efect anticorosiv comparabil cu al miniului de plumb, nu este toxic și prezintă o culoare albă, putînd fi utilizat la acoperirea jucăriilor, în industria alimentară și a mașinilor.

25.2.2. Pigmenți galbeni

Cel mai apreciat și utilizat pigment galben anorganic este *galbenul de crom*, un amestec izomorf de cromat de plumb cu cantități variabile de sulfat de plumb ($PbCrO_4 \cdot xPbSO_4$), care se poate obține într-o gamă largă de nuanțe, de la galben de lămîie la galben închis. Se remarcă prin putere de acoperire mare și rezistență mare la temperatură, apă, ulei și solvenți.

Prin înlocuirea sulfatului de plumb cu oxid de plumb rezultă *portocaliul de crom* ($PbCrO_4 \cdot PbO$), cu putere mare de acoperire și mai rezistent la lumină și temperatură decît galbenul de crom.

Un interes deosebit prezintă o nouă grupă de pigmenți galbeni anorganici formată dintr-un amestec de dioxid de titan cu oxizi ai altor metale cum sînt: $TiO_2—NiO$ sau $TiO_2—NiO—Sb_2O_3$ care au rezistență bună la lumină, temperatură (pînă la 1000 °C), intemperii, acizi și solvenți și putere de acoperire (30 g/m^2), mai bună decît a galbenului de crom.

Proprietățile lor îi recomandă spre a fi utilizați în vopsele, cerneluri de tipar, mase plastice și altele.

Un alt pigment galben, cu putere foarte mare de acoperire (10—15 g/m²) și putere de colorare asemănătoare cu a galbenului de crom, este *oxidul galben de fier (ocrul)*, $Fe_2O_3 \cdot H_2O$. Deși este rezistent la lumină, agenți atmosferici și alcalii, se dizolvă în acizi, iar la temperaturi cuprinse între 150—300°C se transformă în oxid roșu de fier. Are o largă utilizare la prepararea vopselelor și emailurilor, la colorarea cimenturilor, mozaicurilor, maselor plastice și a zugrăvelilor.

Galbenul de cadmiu este, de asemenea, un pigment valoros, constituit dintr-un amestec de 80—98,1% CdS și 1,9—20% ZnS. El se fabrică în 4—5 nuanțe, de la galben lămîie, galben auriu la galben deschis. Se remarcă prin putere mare de acoperire, intensitate foarte bună și stabilitate înaltă față de agenții atmosferici și lumină.

Numeroși cromați metalici, mai ales cei bazici de culoare galbenă, deși nu se evidențiază prin putere de acoperire și alte proprietăți legate de culoare, sînt foarte apreciați datorită proprietăților anticorosive. Printre aceștia se numără:

— cromatul de zinc tribazic, $ZnCrO_4 \cdot 3Zn(OH)_2$, de culoare galben-palidă, cu putere de colorare și de acoperire mică și cromatul dublu de zinc și potasiu, $3ZnCrO_4 \cdot Zn(OH)_2 \cdot K_2CrO_4 \cdot 2H_2O$, de culoare intensă galben-lămîie, cu proprietăți anticorosive accentuate, utilizați la fabricarea grundurilor.

— tetraoxicromatul de zinc (galbenul de zinc), $ZnCrO_4 \cdot 4Zn(OH)_2$, cu proprietăți anticorosive, utilizat la protejarea metalelor și aliajelor lor (aluminiul, duraluminiul, electronul);

— cromații galbeni de bariu, calciu, și stronțiu, cu putere de acoperire limitată, anticorosivă, folosiți în grunduri și cromatul dublu de bariu și potasiu, $BaK_2(CrO_4)_2$, cu efect anticotosiv mai ales asupra fierului, pe care-l pasivizează.

25.2.3. Pigmenți roșii

Cel mai valoros pigment roșu anorganic, datorită proprietăților sale, este *oxidul de fier* (III), α-Fe_2O_3, cristalin, care poate apare în nuanțe ce pot varia de la roșu-portocaliu pînă la roșu-vișiniu, în funcție de forma, mărimea și gradul de diepersie al particulelor. Are putere de colorare și de acoperire mare, indice de absorbție de ulei mic și rezistență apreciabilă la lumină, temperatură și agenți chimici (acizi, alcalii, chimicale), fiind solubil numai în acid clorhidric concentrat. Totodată, el are și proprietăți anticorosive și abrazive bune. Se utilizează în cantități mari în grunduri, vopsele, materiale plastice, cauciuc, emailuri, cimenturi, mozaicuri și la șlefuirea sticlei.

O altă categorie de pigmenți roșii anorganici o formează pigmenții pe bază de cadmiu, care se împart în: *roșu de cadmiu* pe bază de sulfoseleniuri, formați dintr-un amestec de 35—85% CdS și 15—65% CdSe și pigmenții mercadmiu, formați din 73,5—89% CdS și 11—26,5% HgS, care, în funcție de compoziția procentuală a sulfurilor din amestec, prezintă nuanțe de la portocaliu, roșu-deschis, roșu-vișiniu la brun.

Pigmenţii de cadmiu se remarcă prin calităţi deosebite cum sînt: putere mare de acoperire, stabilitate înaltă la acţiunea luminii, factorii atmosferici, temperatură (600—700°C), rezistenţă la alcalii, reacţionînd numai cu acizii.

Roşul de molibden, un amestec izomorf de cromat, molibdat şi sulfat de plumb: $7PbCrO_4 \cdot PbSO_4 \cdot PbMoO_4$ şi $7PbCrO_4 \cdot 2,5PbSO_4 \cdot PbMoO_4$, de culoare roşie-portocalie, este superior portocaliului de crom, pe care îl depăşeşte ca putere de colorare şi strălucire a culorii, se utilizează în stare pură în amestec cu pigmenţi organici.

Miniul de plumb, Pb_3O_4, pulbere roşie sau cristale galben-portocaliu, este un pigment care se remarcă prin efect anticorosiv de lungă durată, fapt pentru care se întrebuinţează, mai ales, în grunduri şi vopsele.

Un pigment slab roz, cu proprietăţi anticorosive, este fosfatul de mangan, $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$.

25.2.4. Pigmenţi verzi

Oxidul verde de crom, Cr_2O_3, este un excelent pigment, datorită rezistenţei mare la lumină, temperatură, intemperii şi agenţi chimici. În funcţie de dimensiunea particulelor se cunosc sorturi închise sau deschise la culoare. Are o largă utilizare în acoperiri rezistente la temperaturi (cuptoare, locomotive), în tipografii, mase plastice, mozaicuri, cimenturi colorate, tencuieli, zugrăveli, în industria sticlei, ceramicii, emailurilor şi în paste abrazive.

Oxihidratul de crom (verdele lui Guignet), $Cr_2O_3 \cdot 2H_2O$, care se fabrică în mai multe nuanţe de verde, este un pigment mai mult transparent.

Recent, s-a preparat o grupă nouă de pigmenţi verzi cu proprietăţi superioare, constînd dintr-un amestec de Cr_2O_3 cu cantităţi variabile de TiO_2 cum sînt: $Cr_2O_3 \cdot mTiO_2$ şi $Cr_2O_3 \cdot mTiO_2 \cdot nH_2O$. Dintre aceştia, $Cr_2O_3 \cdot 2TiO_2 \cdot nH_2O$ şi $Cr_2O_3 \cdot 3TiO_2 \cdot 3,5H_2O$ de culoare verde intens, luminos, se remarcă prin putere mare de acoperire (30—35 g/m^2), rezistenţă extrem de mare la lumină, intemperii şi temperatură (300°C), precum şi faţă de acizi şi baze.

Amestecînd galbenul de crom ($PbCrO_4 \cdot xPbSO_4$) cu albastrul de fier ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3$) se obţine un nou pigment — *verdele de crom*, a cărui culoare variază de la verde-deschis la verde-închis, în funcţie de componenţi. Acest pigment împrumută proprietăţile componenţilor, însă din cauza conţinutului de plumb nu poate fi utilizat în industria alimentară şi la vopsirea jucăriilor. Un alt inconvenient îl constituie faptul că poate arde fără aer (oxigenul este furnizat de cromat), în urma unei încălziri prin frecare sau sub acţiunea unei scîntei electrice.

Un alt pigment, cu proprietăţi superioare verdelui de crom, este *verdele de zinc*, un amestec de cromat de zinc cu albastru de fier ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3$), care, în funcţie de proporţia componenţilor, prezintă mai multe nuanţe de la verde-deschis la verde-închis. Culoarea mai clară şi mai pură, puterea de colorare şi acoperire şi stabilitatea la lumină sînt mai bune decît a verdelui de crom. În schimb, nu rezistă la acţiunea acizilor şi bazelor, iar la temperaturi este stabil numai pînă la 120°C.

În trecut s-au folosit și alți pigmenți verzi anorganici: *verdele de Schweinfurth*, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 3CuAs_2O_4$, și *verdele lui Sheele*, AsO_3CuH, care din cauza toxicității mari se folosesc numai în calitate de insecticide sau antirozătoare.

Ultramarinul verde este o combinație conținînd Na_2O, Al_2O_3, SiO_2 și S, cu formula $Na_8Al_6Si_6S_2O_{24}$, rezistent la alcalii și solvenți, atacat de acizi și halogenuri, cu utilizări foarte largi în vopsele, emailuri, cimenturi și mozaicuri colorate, tencuieli, mase plastice, cauciuc, hîrtie, cerneluri de tipar etc.

Ortotitanatul de cobalt, $2CoO \cdot TiO_2 \sim Co_2TiO_4$ — verde, ortostanatul de cobalt, $2CoO \cdot SnO_2 \sim Co_2SnO_4$ — azuriu și cromatul de cobalt $CoO \cdot Cr_2O_3 \sim CoCr_2O_4$ — verde, pot fi utilizați în calitate de pigmenți.

O serie de fosfați cum sînt $CrPO_4 \cdot nH_2O$ — verde-violet, $Ba_3(PO_4)_2$ — alb-verzui și $FeNH_4(PO_4)$ — verzui-sidefat se utilizează mai ales pentru proprietățile lor anticorosive.

25.2.5. Pigmenți albaștri și violeți

Cel mai utilizat pigment anorganic de culoare albastră este albastrul de fier, denumit și *albastru de Berlin, albastru de Prusia, albastru Milori* sau *albastru de Paris.* Deși în principal el este format din $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, compoziția sa nu este fixă și corespunde formulei: $K_xFe_y^{III}[Fe^{II}(CN)_6] \cdot nH_2O$, ea depinzînd de condițiile de reacție și de procedeul de fabricație. De aceea, el prezintă culoare în nuanțe de la albastru-închis la albastru-deschis. Are putere de colorare intensă, dar puterea de acoperire este redusă. Rezistă la temperaturi cuprinse între 170—180°C, uscat și aprins cu o scînteie sau prin frecare arde, are rezistență scăzută la alcalii, rezistă la acizii minerali diluați, dar se dizolvă în cei concentrați. Se utilizează în cantități mari la fabricarea vopselelor pe bază de ulei, de rășini, de nitroceluloză, a cernelurilor poligrafice și la fabricarea unor pigmenți verzi.

Un pigment albastru, transparent și stabil la acțiunea luminii și a temperaturii, este *albastrul de cobalt*, $CoAl_2O_4$, un spinel ce conține mici cantități de Al_2O_3. Utilizarea lui este limitată din cauza prețului ridicat.

Din grupa alumino-silicaților se remarcă *ultramarinul albastru*, $Na_7Al_6Si_6S_2O_{24}$, cu o structură incomplet definită, a cărui putere de colorare crește odată cu conținutul în sulf. Prin tratarea ultramarinului albastru cu clor, acid clorhidric sau clorură de amoniu la cald, rezultă *ultramarinul violet* ($Na_6Al_4Si_6S_4O_{23}$). Aceștia sînt pigmenți hidrofili care se dispersează greu în lianți organici, rezistenți la alcalii, var, ciment, solvenți și au utilizări multiple în vopsele, emailuri, cimenturi, mozaicuri, tencuieli, linoleumuri, cauciucuri, mase plastice, hîrtie, cerneluri de tipar etc. Printre pigmenții violeți se numără: $Co_3(PO_4)_2$ și $Co_3(AsO_4)_2$, de culoare violet-închis, precum și $CoNH_4PO_4 . H_2O$ — violet-deschis.

25.2.6. Pigmenți negri și cafenii

Pigmenții anorganici negri și cafenii pot fi naturali sau sintetici. Printre cei naturali, se disting: umbra naturală, cafeniul de mangan, cafeniul mineral, cafeniul de Kassel, oxidul negru de fier și grafitul, iar printre cei artificiali: negrul de fum, negrul de oase și cărbunele de lemn.

Pigmenţii cafenii au la bază oxizi de fier cu conţinut variabil de oxizi de mangan (umbra naturală, cafeniul de mangan) sau de lignit (cafeniul de Kassel) :

— *umbra naturală*, pigment constituit din 25—70% Fe_2O_3 şi 5—15% oxizi de mangan, prezintă culori cu nuanţe de la roşu-cafeniu la roşu-verzui ;

— *cafeniul de mangan* conţine 10—25% oxid de mangan şi prezintă culori ce pot varia de la cafeniu-deschis la cafeniu închis spre negru ;

— *cafeniul de Kassel* are la bază un amestec de oxizi de fier cu cantităţi variabile de lignit. Tratat cu o soluţie de 6—10% carbonat de sodiu, trece în *baiţ de nucă*, utilizat pentru colorarea brună a lemnului ;

— *cafeniul mineral* rezultă prin calcinarea unui amestec de limonită şi siderită, avînd un conţinut în oxizi de fier de 25—80%.

Pigmenţii negri, cu excepţia oxidului negru de fier, sînt produse cu conţinut de cărbune.

Oxidul negru de fier, Fe_3O_4, de culoare albastră-neagră, cu putere de colorare şi acoperire bună, stabil la lumină şi intemperii este utilizat la prepararea vopselelor negre, a cimenturilor şi mozaicurilor negre etc.

Cel mai valoros pigment negru natural, cu conţinut de 50—92% cărbune, este *grafitul*. Datorită structurii lamelare, el conferă calităţi speciale vopselelor de ulei pe lemn şi metal, precum şi celor poroase (argilă, ipsos), fiind un bun protector anticorosiv al metalelor. Totodată, fiind rezistent la temperatură, se utilizează în vopsele refractare, în amestec cu silicatul de sodiu sau asfaltul gilsonit.

Din grupa cărbunilor artificiali, cel mai utilizat este *negrul de fum*, provenit prin arderea incompletă a gazului metan, a unor produse petroliere sau a unor produse rezultate la distilarea cărbunilor. În cantităţi mari, el se foloseşte la fabricarea cauciucului, a vopselelor şi cernelurilor.

În trecut s-au folosit şi produse rezultate în retortă, prin distilarea unor substanţe organice (oase, seminţe, cafea, coji de nucă, castane etc.). dintre care cel mai căutat era *negrul de oase*, precum şi *cărbunele de lemn*, rezultat prin arderea incompletă a lemnului, toate avînd putere de colorare mai redusă decît negrul de fum, însă, cu un indice de absorbţie al uleiului mai mic.

25.2.7. Pigmenţi metalici

Pigmenţii metalici sînt alcătuiţi din pulberi metalice fine sau din aliajele lor şi se numesc impropriu *bronzuri*.

Bronzurile aurii sînt formate din pulberi de cupru sau aliaje de cupru, cu 5—30% Zn. Ele se pot colora în galben lămîie, galben-mijlociu, auriu, oranj, roşu sau carmin şi sînt rezistente la lumină. Acizii şi bazele le atacă. Alteori ele se obţin prin băiţuirea pulberii de aluminiu şi tratarea cu un colorant organic.

Bronzurile argintii sînt formate din pulberi de aluminiu, care prin tratare cu acizi graşi sau agenţi de liofilizare formează oglinzi metalice (efect „leafing"). Aceste bronzuri au rezistenţă bună la lumină şi efect anticorosiv.

În calitate de pigmenți metalici se folosesc cu succes și:
— pulberi de zinc care au efect anticorosiv puternic, mai ales în lianți anorganici (silicați de Pb, Zn etc.);
— pulberi de plumb cu efect anticorosiv mai bun decît al miniului de plumb;
— pulberi de oțeluri inoxidabile de culoare gri-argintie, rezistente la umiditate și agenți chimici (halogenuri, H_2S, HCl, H_2SO_4, oxizi de azot etc.;
— pulberi de nichel, cu efect feromagnetic.

25.2.8. Pigmenți speciali

Unele substanțe anorganice, datorită proprietăților specifice, pot fi utilizate în calitate de pigmenți speciali. Printre acestea se numără:
— *pigmenți sidefați,* constituiți din săruri de plumb sau de bismut, care, în funcție de dimensiunile și forma cristalelor, reflectă lumina producînd un efect de sidef strălucitor și colorat;
— *pigmenți fluorescenți și luminescenți* pe bază de sulfuri metalice care se excită la iradierea ultravioletă. Se utilizează în lacuri, materiale plastice și ceramice;
— *pigmenți termoindicatori,* care își schimbă culoarea reversibil sau ireversibil la încălzire sau răcire (fenomen de termocromie). În general, sînt săruri de cupru (ferocianură de cupru, iodură de cupru (I), arsen (sulfură de arsen), stibiu (sulfură de stibiu), mercur (oxid, sulfură, iodură) și altele. Se utilizează la uscătoare, cuptoare, electromotoare etc. pentru controlul temperaturii;
— *pigmenți antivegetativi,* substanțe otrăvitoare utilizate pentru împiedicarea depunerii de viețuitoare din apele marine pe fundul navelor. Se folosesc în special compuși pe bază de cupru (verdele de Schweinfurth, verdele lui Sheele) sau pe bază de mercur (oxidul mercuros).

25.2.9. Metode de preparare

Principalele metode de preparare pot fi clasificate în: metode pe cale uscată, metode pe cale umedă și metode mixte.

Metodele pe cale uscată sînt metode termice, de calcinare, la o temperatură și durată de lucru bine determinate. Ele urmăresc producerea unor reacții cum sînt cele de: deshidratare, oxidare, reducere, transformarea rețelelor cristaline, modificarea dimensiunilor cristaline sau formarea de compuși, mai ales prin sinterizare, cum sînt oxizii dubli.

Reacțiile de aces gen se realizează în cuptoare cu vatră, cu mufă, rotative sau cu strat fluidizat.

Metodele pe cale umedă utilizează soluții de reactanți, care, prin amestecare sub agitare permanentă la temperaturi și durată de reacție determinate, formează pigmenți prin precipitare. Astfel de reacții se efectuează în căzi de lemn de brad sau oțel inoxidabil de 5—50 m^3. Precipitatele obținute se spală cu 80—120 m^3 apă la tona de pigment și apoi se filtrează cu ajutorul filtrelor, pînă la o presiune de 3—6 atm.

Pentru ca pigmenții să poată fi utilizați cu eficiență, pastele apoase se finisează prin uscare și măcinare, prin flușare sau liofilizare.

Procedeul prin uscare şi măcinare urmăreşte eliminarea apei cu ajutorul unor uscătoare, urmată de măcinare în mori cu bile sau cu jet, sau prin uscare în dispozitive speciale atomizoare, urmată sau nu de măcinare.

Procedeul de fluşare elimină faza de uscare, transferînd direct pigmentul dintr-un mediu apos într-un mediu neapos. Operaţia se execută într-un malaxor basculant, în care precipitatele umede se amestecă cu medii de dispersie uleioase cum sînt uleiurile vegetale sau răşinile alchilice, cu lianţi de cerneluri tipografice etc., la temperaturi pînă la 60 °C.

Pentru a micşora tendinţa de aglomerare datorită forţelor van der Waals dintre particule şi de sedimentare a pigmenţilor, este necesară liofilizarea lor prin tratarea cu substanţe tensioactive.

Printre substanţele liofile care uşurează umectarea şi dispersarea şi lianţii organici, se numără acizii graşi, alcoolii graşi sulfatizaţi, aminele grase, coloizi oxofili şi carbofili, latexul, ceruri, polimeri vinilici, acrilonitrilul, acetatul de vinil, stirenul şi alţii.

25.3. Substanţe luminofore

Luminoforii sînt substanţe cristaline, mai ales de natură anorganică, avînd proprietatea ca prin interacţiunea cu radiaţiile din domeniul vizibil, ultraviolet, roentgen sau cu fluxuri de electroni, să emită radiaţii luminescente caracteristice (v. fenomenul de luminescenţă). În cadrul acestui fenomen, pe cînd absorbţia radiaţiei de excitare se produce în toată masa substanţei gazdă, actul de emisie al radiaţiilor luminescente are loc numai în anumite formaţiuni submicroscopice, în jurul atomilor de activator, numite *centre de emisie luminescentă*.

În principiu, un luminofor se compune dintr-un cuplu format de o substanţă cristalină de bază numită *gazdă* şi mici cantităţi de ioni străini numiţi *activatori*, aflaţi sub formă de soluţii solide în substanţa de bază, care condiţionează şi favorizează emisia eficientă de radiaţii luminescente.

În calitate de substanţă gazdă pot fi utilizate practic toate combinaţiile anorganice solide, cristaline şi incolore. Drept activatori, cu care se face o impurificare controlată a reţelei gazdă, se folosesc ioni de Ag^+, Cu^+, Au^+, Tl^+, Sn^{2+}, Pb^{2+}, Mn^{2+}, Eu^{2+}, Sb^{3+}, Eu^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{4+} etc., concentraţia lor oscilînd între 10^{-6}—10^{-2} atomi·gram/mol·gram substanţă gazdă. Uneori, pentru a facilita încorporarea activatorilor în reţeaua cristalină, se introduc şi mici cantităţi de adaosuri numite *coactivatori*, cum sînt ionii de halogen (Cl^-, Br^-, I^-) sau de metale în stare de oxidare (III) (Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}) etc.

Principalele proprietăţi luminescente ale luminoforilor, cum sînt culoarea şi intensitatea emisiei, sînt dependente atît de natura reţelei cristaline, de existenţa unor defecte de reţea intrinsece proprii (vacanţe cationice, anionice, atomi interstiţiali), cît şi de prezenţa şi natura atomilor activatori şi stingători.

În particular, spectrul luminescent emis de un luminofor este determinat într-o măsură mai mare de natura ionului activator decît de a

substanței gazdă. Totodată, calitățile optice ale luminoforilor depind, în mod esențial, și de condițiile de preparare, de puritate și de granulație, aceasta din urmă trebuind să fie cuprinsă între 5—30 μ.

25.3.1. Clasificare

Clasificare după structură. Printre criteriile care stau la baza clasificării luminoforilor se află structura și compoziția chimică a substanței gazdă, mecanismul emisiei luminescente și natura radiației excitante. În funcție de structură și compoziția chimică a substanței gazdă, cei mai importanți luminofori pot fi clasificați în:

— *halogenuri neactivate* cum sînt iodurile de sodiu, potasiu, rubidiu și cesiu și halogenurile de cupru și argint;

— *halogenurile monoactivate* în rîndul cărora se află toate halogenurile metalelor alcaline activate cu ioni de Ag^+ și Tl^+;

— *halogenuri dublu activate*, ca de exemplu clorura de sodiu activată cu Mn^{2+} și Pb^{2+} și clorura de potasiu activată cu ioni de Ag^+ și Pb^{2+};

— *oxizi simpli* cum sînt: Al_2O_3, Y_2O_3, Ga_2O_3 activați cu ioni de Cr^{3+}, Mn^{2+} sau ioni ai lantanoidelor;

— *oxizi dubli* de tip $M_xA_yO_z$, unde M = Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, iar A = Ti, Zr, V, Nb, Mo, W, B, Al, Si, Ge, P, As, Sb, S, activați cu ioni de Mn^{2+}, Mn^{4+}, Ag^+, Sn^{2+}, Sb^{3+}, Tl^+, Pb^{2+} și ioni ai lantanoidelor. Printre aceștia, un loc important îl ocupă:

a) aluminații cu structură spinelică de tipul $MO \cdot Al_2O_3$, unde M = Mg, Zn, activați cu Mn^{2+} și cei de tipul $MO \cdot Al_2O_3$, unde M = Mg, Ca Sr, Ba activați cu Cu^{2+}.

b) aluminații cu structură hexagonală de tipul $MO \cdot 6Al_2O_3$, unde M = Ca, Sr, Ba care formează două subgrupe structurale: aluminați cu structură de magnetoplumbit ($PbFe_{12}O_{19}$) de tip $MAl_{12}O_{19}$, unde M = Ca, Sr, Ba activați cu Eu^{2+} și aluminați cu stuctură β - alumină, cum sînt $SrMgAl_{10}O_{17}$, $BaMg_2Al_{16}O_{27}$ și $BaZn_2Al_{16}O_{27}$ activați cu Eu^{2+};

— *oxosăruri* cum sînt silicații $M_2^{II}SiO_4$ și germanații $M_2^{II}GeO_4$, unde, M^{II} = Mg, Zn activați cu Mn^{2+};

— *oxosăruri cu conținut de halogenuri* cum sînt: fluorogermanații, fluorosilicații și halofosfații. Aceștia din urmă au structura apatitei și compoziția chimică $M_5(PO_4)_3 \cdot X$, unde M = Ca, Sr, Ba, iar X = F, Cl, activați cu Sb^{3+} sau Mn^{2+};

— *sulfuri sau seleniuri* cu rețea de tipul ZnS, cum sînt ZnS, (Zn, Cd)S, CdS, ZnSe, (Zn, Cd)(S, Se), CdSe, Zn(S, Se); (Zn, Cd)(S, Se); Cd(S, Se), activați cu ioni de Cu^+, Ag^+, Au^+, Mn^{2+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}, Sb^{3+} sau ioni de lantanoide.

În tabelul 25.3 sînt prezentați cei mai utilizați luminofori.

Clasificare după mecanismul de emisie luminescentă. Conform acestei clasificări se deosebesc:

— *luminofori nefotoconductori (ionici)* la care mecanismul de emisie luminescentă se explică pe baza influenței perturbatoare pe care o manifestă cristalul gazdă cu structură ionică asupra ionilor de activatori. În

Caracteristicile unor substanţe luminofore.

Luminoforul	Compoziţia	Sistemul Cristalin (tipul)	Culoarea	Radiaţia de excitare		Culoarea fluorescenţei	λ_1, nm
				Felul	λ,nm		
Silicat de zinc activat cu mangan	$Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$	Romboedric (fenachit)	Albă	UV Catodice	254	Verde	225
Fluorogermanat de magneziu activat cu mangan	$3,5MgO \cdot GeO_2 \cdot 0,5MgF:Mn^{4+}$	(forsterit)	Galbenă	UV	254	Roşie	
Vanadat de ytriu activat cu europiu	$YVO_4:Eu^{3+}$	Tetragonal (zirconiu)	Albă	UV; Catodice	254	Roşie	
Sulfură de zinc activată cu cupru	$ZnS:Cu^+$	Cubic Hexagonal	Albă-verde Galben	UV UV	365 365	Albastră-verde Verde	450-470 520
Sulfură de zinc activată de argint	$ZnS:Ag^+$	Cubic	Albă	UV, Catodice	365	Albastră – puternică	[illegible]35
Sulfură dublă de zinc şi cadmiu activată cu argint	$(Zn_x,Cd_{1-x})S:Ag^+$	Hexagonal	Galbenă-orange	UV Catodice	365	Galbenă	540

această clasă se încadrează halogenurile alcaline, fosfaţii, silicaţii, wolframaţii etc. ;

— *luminofori fotoconductori (covalenţi)* la care mecanismul de emisie luminescentă se explică pe baza modului în care atomii de activator conduc la perturbarea structurii de benzi a cristalului gazdă cu legături preponderent covalente. În această clasă se încadrează sulfura de zinc, sulfura de cadmiu şi alţi compuşi analogi.

Din motivele arătate, sinteza luminoforilor necesită condiţii de lucru speciale, deoarece impurităţile nedorite scad sau chiar sting total emisia luminescentă. Cei mai puternici stingători sînt ionii de metale grele şi colorate, în special ionii de fier, cobalt, nichel şi crom, a căror concentraţie nu trebuie să depăşească 1% din cantitatea de activator necesară, limita de admisibilitate fiind cuprinsă între 10^{-4}—10^{-6} atom gram ioni stingători.

Stingerea emisiei luminescente poate fi cauzată şi de o concentraţie ridicată de activator, fenomenul fiind denumit *stingere de concentraţie.*

25.3.2. Întrebuinţări

În ultimele decenii, substanţele luminescente au devenit componente de bază în structura tuburilor fluorescente pentru iluminat, a ecranelor pentru televizoare şi alte aparate. Deşi s-au descoperit mii de substanţe luminescente, numărul celor cu utilizare practică este foarte redus, deoarece la alegerea lor trebuie să se ţină cont de : culoare, durata luminescenţei după încetarea excitării şi de eficienţa luminoasă. În special, numărul lor este limitat de culoarea emisiei luminescente. Cele mai importante aplicaţii ale lor sînt :

Luminofori pentru lămpile fluorescente cu vapori de mercur de joasă presiune, cele mai importante şi răspîndite tuburi fluorescente. Pentru confecţionarea lor, iniţial s-au utilizat wolframaţii de magneziu sau calciu şi silicaţii de zinc sau beriliu. În prezent, pentru nuanţele de alb se folo-

sesc halofosfații de calciu activați cu stibiu și mangan. Pentru îmbunătățirea culorii, în lămpile fluorescente de tip „deluxe", alături de halofosfat se adaugă ortofosfat de stronțiu și magneziu activat cu staniu, sau fluorogermanat de magneziu activat cu mangan, cu emisie roșie. De asemenea, se folosesc și luminoforii: aluminat de bariu și magneziu activat cu europiu, aluminat de ceriu și magneziu activat cu toriu și oxid de ytriu activat cu europiu. În general, lămpile fluorescente de acest gen sînt superioare celor cu incandescență, atît ca durată (viața medie este de 75 de ori mai mare) cît și ca eficiență luminoasă (de 4,6 ori mai mare).

Luminofori pentru lămpi cu vapori de mercur la presiune ridicată. Dintre luminoforii capabili să emită luminescență în domeniul spectral roșu, la început s-a folosit sulfura de zinc și cadmiu. Din cauza eficienței slabe și a stabilității reduse în timp, s-a înlocuit cu fluorogermanatul de magneziu activat cu mangan, apoi cu ortofosfat de stronțiu și magneziu activat cu staniu. În prezent, la scară industrială, se utilizează cu succes fluorogermanatul de magneziu, ortofosfatul de stronțiu și magneziu și vanadatul de ytriu activat cu europiu. Aceste lămpi se remarcă prin eficiența luminoasă de circa 60 lm/W și o durată medie de 12 000 ore.

Luminofori pentru tuburile cinescop alb-negru. Ecranele TV folosesc, de obicei, amestecuri de două substanțe luminofore în raport 1 : 1, cu postluminescență scurtă (timp de stingere $10^{-2}-10^{-3}$ s), cum sînt cele de $ZnS:Ag$ cu emisie albastră și $ZnS(47)CdS(53):Ag$ cu emisie galbenă.

Luminofori pentru tuburile cinescop color. Ecranele TV color conțin un amestec de trei substanțe luminofore, capabile să emită trei culori fundamentale: roșu, verde și albastru. Pe lîngă eficiența luminoasă bună și postluminescență scăzută, ele mai trebuie să prezinte constanță a culorii în timp și un grad de îmbătrînire scăzut.

Printre cei mai utilizați luminofori în tuburile cinescop tricrom se află: $ZnS:Ag$ cu emisie albastră, $(Zn, Cd)S:Cu$ sau $(Zn, Cd)S:Ag$ cu emisie verde, $YVO_4:Eu$ sau $Y_2O_2S:Eu$ cu emisie roșie.

Luminofori pentru tuburile cu raze catodice pentru oscilografe. Pentru urmărirea fenomenelor foarte rapide, acestea utilizează luminofori cu timpi de stingere $10^{-7}-10^{-2}$ s, cum sînt: $ZnO:[Zn]$ cu emisie UV-albastră, $CaWO_4:[W]$ cu emisie albastră-violet, *cub*-$ZnS:[Ag]$ albastru, $Zn_2SiO_4:[Mn]$ galben și alții.

Luminofori pentru tuburile catodice ale sistemelor radar. La confecționarea ecranelor de tip „cascadă" proprii sistemelor radar, cu postluminescență scurtă sau medie, se aleg luminofori ca: $ZnS:Ag + (Zn, Cd)S:Ag$ cu emisie albă, $Zn_2SiO_4:Mn$ cu emisie verde, $Zn_8BeSi_5O_{19}:Mn$ verde-galben.

Luminofori pentru tuburi imagine utilizate în microscopia electronică. Tuburile imagine cu rolul de convertizare sau intensificare a imaginii au ecrane speciale cu înaltă putere de rezoluție, strălucire ridicată și granulație foarte fină (1—4 μm), cum sînt $(Zn, Cd)S:Ag$ cu emisie galben-verde sau $ZnS:Ag$ cu emisie albastră.

Luminofori roentgenoluminescenți. Roentgenoscopia (observarea vizuală directă) folosește, de obicei, sulfura de zinc și cadmiu activată cu argint cu luminescență galbenă și postluminescență scăzută. Roentgenografia (înregistrarea fotografică) folosește pelicule cu emulsie fotosensibilă de halogenură de argint pe ambele părți, între două folii cu luminofor, cunoscute

sub numele de *folii ecran intensificatoare*, formate din *hex*-ZnS : Ag, $CaWO_4$: [W] sau $BaSO_4$: [Pb].

Luminofori pentru lămpile electroluminescente, utilizate ca lămpi avertizoare de noapte sau pentru iluminarea instrumentelor pe panourile de comandă, folosesc substanțe cu luminescență intrinsecă cum sînt: ZnS : Cu cu emisie albastră sau verde și ZnS : Cu, Mn cu emisie oranj. Ele au o strălucire și eficiență scăzută, de circa 10—15 lm/W la 600 V:

Luminofori utilizați la confecționarea LED-urilor. În electronică se folosesc cu mult succes diodele emițătoare de lumină bazate pe electroluminescență de injectare la o joncțiune *pn*, cum sînt monocristalele de seleniuri de zinc activat cu aluminiu, monocristalul de fosfoarseniură de galiu în regiunea roșie, monocristalele de fosfură de galiu și fosfură de galiu și aluminiu pentru regiunea galbenă-verde, utilizate la LED-urile alimentate cu 1—3 V și 1—100 mA, folosite în display-urile calculatoarelor.

Luminoforii în calitate de indicatori de fluorescență în cromatografia în strat subțire. Procedeul constă din realizarea unui *strat fluorescent* prin introducerea a 1—10% indicator fluorescent în absorbant (alumină, silicagel etc.), care, iradiat cu radiații UV, emite lumină vizibilă.

Substanțele cromatografiate pe un astfel de suport, în lumină ultravioletă de la 254 la 400 nm, apar ca niște pete întunecate pe fondul luminos al stratului cromatografic.

În prezent se folosesc plăci cromatografice cu suport de alumină, silicagel, celuloză etc., tratate cu diferiți indicatori fluorescenți anorganici cum sînt: (Zn, Cd)S : Ag cu fluorescență albastră, Zn_2SiO_4 : Mn cu fluorescență verde, YVO_4 : Eu cu fluorescență roșie, $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaFCl$: Sb, Mn cu fluorescență roșie-oranj.

Pe această cale s-au separat și vizualizat cantități extrem de mici de cationi anorganici, vitamine solubile în apă, hormoni steroizi, aminoacizi, derivați purinici, aromatici etc.

25.3.3. Metode de sinteză

Deși există o mare varietate de substanțe luminofore cu structuri și compoziții chimice diferite, sintezele lor au o serie de trăsături comune și caracteristice, trebuind să parcurgă o serie de etape preparative tipice, deosebit de importante, cum sînt:

— purificarea materiilor prime și sinteza substanțelor de plecare;

— dozarea, amestecarea și omogenizarea amestecului de substanțe de plecare;

— sinteza propriu-zisă a luminoforului prin reacții termice în stare solidă;

— condiționarea produsului finit prin măcinare, cernere, acoperire de protecție etc.

Realizarea acestor etape necesită condiții de lucru asemănătoare cu cele întîlnite în industria semiconductorilor. Toate fazele se realizează în

încăperi extrem de curate, cu ustensile confecţionate din sticlă, plastic, cuarţ, sintecorund etc. bine curăţate de urmele de ioni metalici.

O etapă determinantă în sinteza luminoforilor o constituie purificarea avansată a substanţelor de bază a tuturor reactivilor cu care se lucrează şi a mineralizatorilor, prin asocierea unor procedee clasice capabile să elimine ionii metalici străini, cum sînt: cristalizarea, recristalizarea, precipitarea sau complexarea impurităţilor cu reactivi specifici, distilarea, coprecipitarea, metode electrochimice, extracţia şi cromatografia etc.

Pentru realizarea sintezei în condiţii optime, o altă etapă extrem de importantă este aceea de omogenizare. În acest scop, după dozarea şi amestecarea substanţelor de plecare, acestea se omogenizează în mori cu bile de porţelan sau agat, în mediu uscat sau în suspensie cu apă sau alcool. Acolo unde este posibil se poate utiliza şi coprecipitarea reactanţilor din soluţie, fapt care ar asigura o amestecare „moleculară" superioară.

Deoarece majoritatea reacţiilor de sinteză se desfăşoară în stare solidă, o amestecare şi omogenizare avansată conduc la scurtarea timpului de reacţie şi la obţinerea unui produs uniform şi cu calităţi optice superioare.

Sinteza propriu-zisă se realizează prin calcinare în cuptoare electrice, timp de 1—24 ore, la temperaturi ridicate (1000—1600°C), în creuzete de porţelan, sintecorund, cuarţ sau platină. Această etapă fiind decisivă pentru formarea reţelei gazdă şi încorporarea activatorului, se impune alegerea atentă a condiţiilor de calcinare, în special a temperaturii, presiunii şi duratei, precum şi a caracterului oxidant, reducător sau neutru al atmosferei de calcinare. Practic, temperatura de calcinare trebuie să coincidă cu temperatura de înmuiere a reţelei gazdă. După terminarea calcinării, se preferă o răcire rapidă care să conducă la îngheţarea unor structuri cu defecte şi alte impurităţi, care pot dispărea în cazul răcirilor lente. Atmosfera oxidantă se realizează cu aer sau oxigen, cea reducătoare cu hidrogen, uneori în amestec cu azot, iar cea neutră cu azot sau argon.

În ultima etapă, luminoforul se supune unor operaţii de condiţionare, cum sînt: spălarea pentru îndepărtarea unor produşi secundari şi a celor nereacţionaţi, măcinarea pentru aducerea pulberii la o anumită granulaţie şi realizarea unei distribuţii granulometrice optime, acoperirea de protecţie a particulelor luminescente. Peliculele protectoare au rolul să preîntîmpine fotoliza substanţei gazdă şi să ofere o suprafaţă corespunzătoare de utilizare a luminoforului. În calitate de pelicule protectoare se utilizează substanţe anorganice insolubile în apă, transparente pentru lumina emisă şi permeabilă pentru radiaţiile de excitare, cum sînt: fluorura de zinc, silicaţii de calciu, bariu sau zinc, fosfaţii sau difosfaţii de zinc sau magneziu, hidroxidul de zinc şi alţii.

În final, luminoforii se caracterizează prin metode fizice cu ajutorul cărora se determină structura cristalină, distribuţia granulometrică a particulelor, suprafaţa specifică şi proprietăţile luminescente. În cadrul acestora din urmă se determină, cu ajutorul unui spectrofluorimetru, spectrele de emisie luminescentă şi spectrele de excitare. De asemenea, cu ajutorul unui fluorimetru cu impulsuri laser se înregistrează declinul luminescenţei, adică scăderea luminescenţei după încetarea excitării radiante.

25.4. Materiale ceramice clasice și speciale

25.4.1. Materiale ceramice clasice utilizate în tehnică și electrotehnică

Numeroase materiale ceramice clasice cum sînt: oxidul de aluminiu, gresia, sillimanitul, andaluzitul, steatitul, talcul, minereurile de titan și de zirconiu se utilizează la fabricarea porțelanului tehnic, folosit pentru confecționarea veselei chimice, a unor produse antiacide, a tuburilor pirometrice, precum și la fabricarea porțelanului electrotehnic de izolare. Cei mai utilizați sînt izolatorii cu conținut ridicat de oxid de aluminiu și din steatit (varietate de talc) sau din mase talco-argiloase. Ele se caracterizează prin rezistență mecanică mare, stabilitate termică și proprietăți bune de izolatori în condiții grele de funcționare.

Materialele ceramice cu conținut ridicat de oxid de aluminiu se utilizează pentru fabricarea izolatorilor folosiți pentru bujiile motoarelor de avioane, vase de laborator și produse refractare. Masa pentru izolatorii cu conținut ridicat de oxid de aluminiu se obține utilizînd ca materie primă minerale naturale (corindon, sillimanit, andaluzit) sau alumină sintetică. Fasonarea obiectelor se face prin șlefuire sau presare în matrițe metalice.

Creuzetele de laborator și capsulele din corindon (α-Al_2O_3) și sillimanit ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$) se fabrică prin metoda turnării. Produsele cu conținut de mullit, $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (rezultat prin arderea caolinului), posedă o serie de calități superioare, în primul rînd proprietăți izolatoare excelente, care le conferă o largă utilizare în diferite domenii ale tehnicii.

Din mase talco-argiloase se fabrică izolatori pentru bujii, iar din produse steatitice (talc, steatit) cu compoziția între $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ pînă la $4MgO \cdot 5SiO_2 \cdot H_2O$, piese necesare în radiotehnică.

În ultimul timp s-a utilizat cu succes pirofilitul ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$) la fabricarea unor obiecte cu dimensiuni precise, cum sînt plăcile și piesele mărunte din radiotehnică. Tot în radioceramică se utilizează masele titano-magnezitice cu constantă dielectrică mare, uneori cu conținut de zirconiu, care mărește rezistența dielectrică și mecanică a izolatorilor.

Obiectele pentru radioceramică se fabrică prin metoda tăierii, șlefuirii, sfredelirii și polizării calupurilor arse, obținute prin metoda presării din pulberi sau din masa trecută prin guri de presă, de anumite dimensiuni și profile.

25.4.2. Materiale ceramice speciale

Tehnica modernă solicită tot mai mult ceramici tehnice de vîrf de înaltă rezistență, anticorosive și rezistente la temperaturi înalte. Printre ceramicile monolitice se remarcă nitrura de siliciu (Si_3N_4), carbura de siliciu (SiC), dioxidul de zirconiu (ZrO_2), mullitul ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) și unele ferite.

La baza tuturor tehnologiilor de obținere a ceramicilor speciale se află problema obținerii de pulberi cu anumite caracteristici, de o anumită finețe ($0{,}2-0{,}8\ \mu m$), cu înaltă rezistivitate și ușor sinterizabile.

În ultimul timp întreprinderile japoneze s-au angajat la dezvoltarea ceramicilor pe bază de nitrură de siliciu, pentru componentele motorului auto. Tot în sectorul motoarelor termice pentru autotracțiune, în Japonia (firma Nissan) și în Germania (firma Porshe) au pus la punct înlocuirea unor componente metalice (rotoare de turbocompresoare; camere de precumbustie) cu ceramici de tip Si_3N_4 sau $LiAlO_2$, pe modele comerciale de automobile.

În mod concret, firma Nissan Motor Co. Ltd a instalat turbocompresoare ceramice pe noile mașini sportive „Fairlady".

Recent, firma japoneză Tokuyama a realizat un nou material ceramic transparent pe bază de azotură de aluminiu (AlN), de înaltă puritate și cu o mare valoare comercială. Azotura de aluminiu se remarcă și prin conductivitate termică mare, rezistență la șoc și coroziune, precum și proprietăți electroizolante și rezistență foarte bune (tabelul 25.4). Se apreciază că noul produs va înlocui pe cele existente, bazate pe oxizi de aluminiu și beriliu. În prezent, întreprinderea vinde produsul ca substrat (compozite) pentru circuite integrate cu înaltă conductibilitate termică.

Electronica este sectorul în care ceramicile speciale de vîrf se afirmă în mod deosebit, inclusiv sub formă de compozite. Microminiaturizarea componentelor din acest domeniu, care reclamă fiabilitate superioară, specificități funcționale superioare și costuri de fabricație reduse au impulsionat utilizarea acestora în noile generații de computere, de microprocesoare, de componente dintre cele mai sofisticate, necesare domeniilor aeronautice, spațiale și militare. În aceste domenii au fost promovate azotura de aluminiu la confecționarea de substanțe dielectrice de înaltă conductibilitate termică, mai ales sub formă de compozite întărite cu mullit/ZrO_2, Al_2O_3/ZrO_2, precum și oxidul de zinc (ZnO) la confecționarea de varistoare.

Tabelul 25.4

Proprietățile azoturii de aluminiu de tip „Shapal" comparativ cu ale Al_2O_3 și BeO.

	Proprietăți fizice	AlN Shapal	Al_2O_3	BeO
Generale	Puritate	>99,5%	86	~99,5
	Densitate, g/cm^3	3,25	3,75	2,9
	Duritate (Hv), kg/cm^2	1200	250	1200
	Rezistență la încovoiere, kg/mm^2	45	30	20
Termice	Conductivitate termică, W/m.K la 100°C	140	20	260
	Coeficient de dilatare termică, $°C^{-1}$, între 0-400°C	$4{,}4\cdot10^{-6}$	$7{,}2\cdot10^{-6}$	$8\cdot10^{-6}$
	Temperatură maximă de utilizare, °C	1800	1500	1700
Electrice	Rezistivitate sau rezistență electrică specifică,	10^{13}	$>10^{14}$	$>10^{14}$
	Permitivitatea absolută sau constanta dielectrică la 1MHz	8,9	9,4	7,0
	Pierderea dielectrică $tg\,\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$ (1MHz)	0,0010	0,0004	0,0003
	Rigiditatea dielectrică (rezistența la străpungere electrică) KV/mm	10	15	10
Optice	Transmisia optică (5,5um) la grosimea de 0,5 mm	42%	–	–

Bioceramicile, care abia au debutat ca materiale ceramice noi. anunţă de pe acum multiple aplicaţii, care vor contribui, în primul rînd, prin materiale şi componente la perfecţionarea şi dezvoltarea tehnicilor chirurgicale. De pe acum s-au obţinut rezultate promiţătoare în domeniul ortopedic, maxilo-facial şi cardiovascular.

În domeniul fuziunii nucleare sînt luate în considerare oxidul de litiu (Li_2O) şi aluminatul de litiu ($LiAlO_2$), datorită caracteristicilor lor de a ceda rapid litiul produs de reacţia nucleară. De asemenea, ceramicile convenţionale pe bază de Al_2O_3 şi Y_2O_3 sînt studiate şi întrebuinţate în reactorii cu fuziune, ca izolatori electrici. Totodată se precizează utilizarea SiC şi compozitelor sale, precum şi TiC la construirea pereţilor reactorilor pentru fuziune.

În prezent, cercetările din domeniul ceramicilor speciale se dezvoltă în vederea obţinerii următoarelor grupe de bază:

— *ceramici cu funcţiuni electrice şi magnetice:* dielectrici, feroelectrici, piezoelectrici, termoelectrici, semiconductori, conductori ionici rezistenţi şi ferite;

— *ceramici cu funcţii optice:* ceramici transparente, electrooptice şi electomagnetice;

— *ceramici cu funcţii chimice:* senzori de gaz şi umiditate, suporţi de catalizatori electrozi şi separatori de gaz şi lichide;

— *ceramici cu funcţii termice:* superrefractare, izolatori termici, materiale rezistente la şoc termic, fibre şi compozite, materiale de încălzire;

— *ceramici cu funcţii mecanice:* componente pentru maşini termice, scule aşchietoare, aplicaţii rezistente la uzură;

— *ceramici cu funcţii nucleare:* ceramica de fuziune (combustibili ceramici) şi pentru fuziunea nucleară;

— *ceramici cu funcţii biologice (bioceramice):* ceramici bioinerte (aplicaţii ortopedice, dentare şi maxilo-faciale), ceramici resorbabile, ceramici cu suprafeţe reactive pentru enzime şi ceramici pentru aparatură medicală.

În prezent, atenţia specialiştilor pe plan mondial este îndreptată spre realizarea următoarelor obiective prioritare:

— crearea producţiei industriale pentru un larg nomenclator de noi materiale compozite şi ceramice cu înaltă rezistenţă, anticorosive şi înalt refractare şi utilizarea largă a acestora în electrotehnică, electronică, metalurgie, chimie şi biologie;

— crearea din ceramică a motorului cu combustie internă pentru automobile, a turbinei de gaz şi a celorlalte materiale cu aplicaţii multiple.

Dintre ţările capitaliste, SUA este ţara cu cele mai mari investiţii în cercetarea ştiinţifică pentru ceramicile speciale, iar Japonia deţine recordul în producţia acestora. Din cele 184 tipuri de ceramici speciale, pe care aceasta le produce, 49,6% sînt cu funcţii electronice, 35,6% cu funcţii mecanice, 9,3% cu funcţii termice, 3,8% cu funcţii chimice şi 1,7% ceramici cu alte funcţii.

În SUA, producţia valorică de ceramică specială ajunsese, în anul 1984, la 3,87 miliarde dolari şi ea se realiza în 96 de întreprinderi cu specific de ceramici electronice.

25.5. Compozite speciale

Principial, compozitele sînt materiale constituite din doi sau mai mulți componenți, care formează următoarele faze distincte:

— *matricea*, o fază continuă majoritară de natură metalică, ceramică sau organică;

— *elementul de structură*, o fază minoritară care poate avea geometrii diferite, formată din umpluturi disperse (pulberi metalice, talc, caolin, carbonat de calciu, mică, azbest, rășini sintetice etc.), laminate și fibre (metal, sticlă, oxid de aluminiu, grafit, bor, carbon etc.).

Compozitele pot apărea într-o gamă largă, derivată din varietatea mare a fibrelor și matricelor ce pot apărea în alcătuirea lor. Spre deosebire de amestecurile și aliajele obișnuite, compozitele sînt materiale cu proprietăți superioare componenților puri. Ele mențin caracteristicile individuale ale fiecărui component care contribuie la cele ale compozitei numai prin calități, nu și prin defectele sale.

În prezent se pot realiza compozite speciale, materiale noi foarte rigide sau flexibile, dure, înalt rezistente la tracțiune, încovoiere, șoc, la temperaturi foarte joase sau foarte înalte, electroconductoare sau izolatoare, termoizolatoare, neinflamabile etc.

În general, se apreciază că în mileniul trei, se vor utiliza din ce în ce mai multe compozite speciale și mai puține metale.

25.5.1. Compozite rezultate prin depunerea de filme metalice sau semiconductoare pe suporturi dielectrice (sticlă, ceramică, mase plastice).

Excelentele proprietăți fizico-chimice ale compozitelor de acest gen, au stîrnit un viu interes în rîndul specialiștilor. La aceasta au contribuit și posibilitățile remarcabile pe care le oferă substanțele sub formă peliculară de miniaturizare, de reducere a consumului de metal, energie și implicit a prețului de cost.

În prezent, substanțele peliculare pe suport dielectric s-au impus categoric, jucînd un rol deosebit de important cu aplicații spectaculoase în cele mai diferite domenii ale tehnicii moderne, în special în microelectronică, electronica frecvențelor înalte, calculatoare, automatică, circuite integrate, tehnica laserilor, tehnologia captării energiei solare etc.

Totodată, depunerea filmelor metalice pe dielectrici și-a extins aria de aplicabilitate și în domenii mai puțin tehnice, dar cu serioase implicații pentru viața cotidiană: arta decorativă și designul produselor de larg consum.

Principalele metode de obținere a filmelor metalice pot fi clasificate în: metode mecanice, de condensare din fază gazoasă și metode chimice, iar după tehnica aplicării filmului metalic în: depuneri în vid, pulverizare tehnică a compușilor metalici, procedee de imersie, precipitarea chimică și descompunerea compușilor organometalici.

Luînd în considerare fenomenele ce predomină la formarea filmelor metalice pe suport dielectric, este mai potrivită clasificarea în: *metode fizice, chimice* și de *peliculizare cu ajutorul pastelor*. Printre metodele

chimice se deosebesc: descompuneri termice, reduceri din soluții apoase (metalizarea chimică) și despunerea chimică a vaporilor (CVD — Chemical Vapor Depozition).

Filme de metale nobile obținute prin descompunerea termică a unor compuși organometalici. Dintre metodele cunoscute de depunere a filmelor de metale nobile (aur, argint, platină) pe sticlă, ceramică sau alumină, metoda cea mai adecvată constă în descompunerea termică, la temperaturi ridicate, a unor compuși organometalici ai acestora, cum sînt terpensulfurile, rezinații și esterii.

Pentru obținerea terpensulfurilor de aur, argint sau platină, se tratează balsamul de sulf cu săruri ale acestor elemente (acid tetracloroauric, azotat de argint, respectiv acid hexacloroplatinic), în mediu de etanol. Ulterior, rășinile obținute se dizolvă într-un amestec de 6: 1 ciclohexanonă-nitrobenzen, și li se adaugă mici cantități de fondanți cum sînt rezinații și esterii metalici.

Rezinații cei mai apreciați sînt cei de bismut, crom, magneziu, zinc și titan, rezultați prin încălzirea colofoniului la temperaturi de 180—350°C, cu săruri ale metalelor respective, care ulterior se dizolvă în solvenți corespunzători (ciclohexanonă etc.).

Esterii utilizați sînt derivați ai *n*-butanolului cu acidul boric, silicic sau vanadic, rezultați pe baza unor reacții de esterificare.

Terpensulfurile, rezinații și esterii dizolvați în solvenți adecvați și aduși la o vîscozitate corespunzătoare se amestecă în proporții stabilite, obținîndu-se preparatele de metalizare de tipul propus.

În tabelul 25.5 sînt trecute compozițiile unor preparate pentru metalizarea sticlei și ceramicii fine cu aur și platină. Astfel de preparate se aplică pe suporturi dielectrice de sticlă sau ceramică și se ard în cuptoare, în atmosferă oxidantă, la 500—550°C, respectiv la 800—825°C, dînd naștere la filme strălucitoare, aderente, rezistente la agenți chimici, cu rezistivitate variabilă, în funcție de compoziția preparatului și grosimea stratului.

Tabelul 25.5.

Compoziția unor preparate pentru metalizare.

Tipul preparatului	
Metalizat sticlă cu aur	6-12 Au; 0,05-0,1 Rh; 0,05-0,1 Pd; 0,03-0,03 Ce_2O_3; 0,4-0,5 Bi_2O_3; 0,01-0,03 TiO_2; 0,16-0,3 V_2O_5; 0,01-0,4 SiO_2; 0,025-0,05 ZnO; 0,08-0,1 B_2O_3; 0,025-0,05 P_2O_5
Metalizat ceramică fină cu aur	6-12 Au; 0,1-0,2 Rh; 0,05-0,15 Pd; 0,02-0,04 V_2O_5; 0,03-0,1 MgO
Metalizat sticlă și ceramică fină cu platină	2,5-4 Pt; 4-6 Au; 0,05-0,2 Rh; 0,4-1,0 Pd; 1-1,5 Ag; 0,12-0,2 Bi_2O_3; 0,03-0,05 Cr_2O_3; 0,06-0,09 V_2O_5; 0,02-0,05 B_2O_3

Depunerea de filme metalice pe dielectrici prin reacții de reducere din soluții apoase. Pe această cale se depun metale nobile pe suporturi de sticlă sau de material plastic, sub forma unor oglinzi de înaltă calitate. Acest gen de filme metalice se folosesc cu rezultate excepționale la realizarea contactelor electrice ce funcționează în medii agresive, la terminalele circuitelor imprimate, în protecția anticorosivă a filmelor de metale

comune, precum şi ca activatori în procesele de metalizare a dielectricilor de metale comune.

Obţinerea filmelor de calitate superioară este rezultatul unor reacţii redox, implicînd formarea de complecşi ai metalelor respective şi agenţi reducători adecvaţi. De aceea, soluţiile de depunere chimică sînt constituite din sarea metalului respectiv, complexanţi, agenţi de umectare, regulatori de *p*H şi reducători. Dintre agenţii reducători, cei mai utilizaţi sînt hidrazina, hipofosfitul de sodiu, borohidrura de sodiu şi derivaţii ei, acidul ascorbic, formaldehida, triclorura de titan etc. Ştiut fiind că reducerea ionilor metalici din complecşi are loc cu viteză mică, fapt care favorizează depunerea de pelicule metalice, alegerea agentului complexant are o mare importanţă în desfăşurarea acestor reacţii. Totodată, pentru obţinerea unei pelicule continue de metal pe dielectric, este necesară supunerea acestuia la o serie de prelucrări succesive, constînd din degresare, asperizare, sensibilizare şi activare.

În particular, faza de sensibilizare constă în absorbţia pe suprafaţa suportului a unor promotori sau sensibilizatori cum este clorura de staniu (II), capabilă să reacţioneze în continuare cu activatorul. În calitate de activatori se folosesc săruri de metale nobile, cum sînt cele de paladiu, platină, aur sau argint, care, prin reducerea la metal, formează pe suprafaţa suportului aşa-numiţii *germeni de nucleaţie*, capabili să catalizeze în continuare reacţia de reducere şi deci formarea filmului metalic.

Pe această cale se metalizează şi fibrele sintetice, iar fazele procesului cuprind: degresarea, asperizarea, sensibilizarea, activarea, cuprarea chimică, cuprarea electrochimică şi metalizarea tot electrochimică cu metalul dorit, de exemplu cu nichel, în cazul protecţiilor anticorosive.

Pe această cale se obţin conductori electrici pentru curenţii de înaltă frecvenţă, cu efecte economice remarcabile, reducînd consumul de cupru cu peste 85%. De asemenea, firele metalizate se utilizează cu succes la confecţionarea costumelor de protecţie anticalorică, antiradiaţii, a covoarelor antistatice, la realizarea cordoanelor telefonice cu consum redus de cupru (peste 65%), a cablurilor coaxiale, catalizatorilor etc. Procedeul se aplică cu succes la metalizarea materialelor plastice de tip ABS (acrilonitrilbutadienăstiren), din care sînt confecţionate diferite piese pentru industria electronică, a construcţiilor de autovehicule, instalaţii sanitare şi altele. Ţara noastră se află printre primele ţări din lume (Japonia, SUA, Germania) care produc fibre sintetice metalizate. Tehnologiile respective au fost elaborate la Institutul de Chimie din Cluj-Napoca, unde se şi produc o serie de fibre poliamidice şi analoage metalizate, în pilotul specializat al institutului.

Filme de metale comune şi filme semiconductoare aplicate pe sticlă. Prin aplicarea pe suprafaţa sticlei a unui film conductor sau semiconductor se obţin geamuri termoreflectante. În ultimul timp, aceste produse au devenit tot mai solicitate, datorită efectului economic privind reducerea consumului energetic, atît la încălzirea, cît şi la răcirea spaţiilor de lucru şi a locuinţelor. Acest interes a crescut mult în condiţiile în care arhitectura modernă foloseşte suprafeţe întinse de sticlă, material care, în afara avantajelor incontestabile, duce la mari pierderi de căldură în timpu

iernii și la o încălzire excesivă în timpul verii, pe plan mondial 25% din energia totală produsă cheltuindu-se pentru încălzirea și răcirea locuințelor.

Prin depunerea pe geamul obișnuit a unui film metalic submicronic, se obțin geamuri termoreflectante capabile să reflecte 50—60% din radiațiile IR și să transmită 30—50% din radiațiile vizibile. Procedeul de obținere este întrucîtva similar cu cel utilizat la metalizarea fibrelor poliamidice, însă compoziția activatorului constă dintr-o soluție coloidală de paladiu. Geamurile peliculizate se utilizează la turnurile de control ale aeroporturilor, la centralele telefonice, hale industriale etc., în vederea evitării încălzirii excesive vara. Pe aceleași principii se pot obține oglinzi pe bază de nichel și cupru, prezentînd o reflexie pentru radiațiile vizibile, de aproximativ 60%. Astfel de oglinzi le pot înlocui cu succes pe cele de argint, metalizate pe cale chimică, sau de aluminiu obținute prin depunere în vid, fiind mai ieftine.

Prin acoperirea gemurilor obișnuite cu pelicule semiconductoare pe bază de oxizi metalici, se obțin gemuri termoreflectante transparente, care au proprietatea de a transmite circa 80—90% din radiațiile din spectrul vizibil și de a reflecta aproximativ 30—50% din radiațiile IR cu lungimi de undă $\lambda < 2\ \mu m$. Utilizarea geamurilor de acest gen contribuie la reducerea cu 30—40% a pierderilor de căldură prin suprafața lor, obținîndu-se o economie apreciabilă a consumului de combustibil necesar încălzirii clădirilor. În practică, geamurile termoreflectante transparente se acopăr cu oxizi metalici, cum sînt SnO_2, TiO_2 sau In_2O_3, prin depunere chimică din vapori. Suportul de sticlă se aduce în contact cu vaporii substanței de peliculizat, de exemplu $SnCl_4$, la o temperatură de 550°C, unde prin hidroliză cu vaporii de apă dopați cu HF 3,8%, se obține dioxidul de staniu.

După un alt procedeu, un preparat constituit din rezinați cu conținut de oxizi de cadmiu, staniu sau cupru dizolvați într-un amestec de solvenți pe bază de ciclohexanonă, se aplică pe geam prin pulverizare, la o presiune de 1,5—2 atm, după care se ard în cuptor tunel la 500°C, în atmosferă oxidantă. Se obține o peliculă transparentă și reflectoare de căldură. Astfel de geamuri se utilizează la construcții civile și industriale, la construcții de sere, ecrane de protecție anticalorice, vizoare pentru cuptoare industriale, la realizarea echipamentelor de captare a energiei solare etc. Se apreciază că prin generalizarea aplicării geamurilor termoreflectante la scară națională, se vor putea realiza economii de combustibil de circa 25 t/1000 apartamente în /30 de zile.

Viitorul oferă perspective de nebănuit în acest domeniu, extrem de important și de pasionant, cu implicații incalculabile pentru știința, tehnica și economia națională.

25.5.2. Compozite de tip circuite hibride pentru electrotehnică

Printre componentele ce intervin în construcția unui circuit hibrid se află filmele subțiri și filmele groase, realizate din diferite tipuri de materiale chimice (tabelul 25.6).

În SUA, 85% din circuitele hibride sînt folosite în tehnica aviației, telecomunicații, calculatoare și în domeniul militar. În Japonia, principa-

lele utilizări sînt înregistrate în fabricaţia de radio-televizoare, de automobile şi în alte domenii de electronică industrială. Pînă în anul 1989, producţia mondială de circuite hibride a crescut într-un ritm mediu anual de 16% iar după anul 1990, ritmul de creştere a necesarului de filme subţiri utilizate în fabricarea circuitelor hibride este de 19,5%, fiind dirijat cu prioritate către calculatoare şi în telecomunicaţii.

Circuitele hibride se comercializează în SUA în peste 400 de tipuri, principalii producători şi consumatori fiind firmele General Electric, Westingaus, IBM, Boeing etc.

În Japonia s-au elaborat materiale de tip Si-N, cu care se placheaza sau se acopăr metalele convenţionale utilizate în domeniul energeticii, generatoarelor de electricitate şi în instalaţiile de gazeificarea cărbunilor.

Compozitele de tip ceramic/ceramic se utilizează la construcţia de motoare şi schimbătoare de căldură şi se apreciază că ele au reprezentat 40% din produsele ceramice în anul 1990. Producţia lor pe piaţă a ajuns la 900 mil. dolari în 1990 şi va creşte cu 11% în decada 1990—2000.

Tabelul 25.6.

Materiale care intră în construcţia unui circuit hibrid.

Elementul circuitului	Pasta pentru filmul subţire	Pasta pentru filmul gros
Substrat	Aluminiu Beriliu	Cuarţ Ferită Aluminiu Beriliu
Condensator	Argint Aur Cupru Aliaje	Nichel Aluminiu Cupru Cupru
Rezistenţă	Oxid deruteniu Rutenat de plumb	Crom Tantal
Izolaţie	Sticlă Poliimida Oxid de titan Titanat de bariu	Dioxid de argint Azotură de siliciu Oxid de titan
Contacte	Aur Aluminiu Cupru	Aur Aluminiu Cupru

Noul material ceramic transparent pe bază de nitrură de aluminiu (AlN) se utilizează ca substrate dielectrice pentru circuitele integrate cu înaltă conductibilitate termică. Ele sînt întărite cu mullit şi ZrO_2 sau cu Al_2O_3 şi ZrO_2. În prezent, firma TOKUYAMA (Japonia) produce 3 milioane unităţi pe an.

Inserţiile din Si_3N_4 şi de compozite similare ca cele de tip SiAlON, pentru prelucrarea fontelor şi aliajelor speciale, se utilizează în scopuri anticorosive, atît pentru temperaturi ambiante cît şi pentru temperaturi înalte. Posibilităţile compozitelor cu matrice ceramice sînt imprevizibile.

25.5.3. Compozite rezultate prin depunerea (grefarea) de pelicule de polimeri pe substraturi metalice

Tehnica de obţinere a unor astfel de compozite este o adevărată „altoire" a polimerilor pe metale. Pentru aderarea şi grefarea polimerilor pe metale se folosesc trei metode:

— metoda evaporării: metalele se introduc în soluţia rezultată prin dizolvarea polimerului într-un solvent corespunzător, apoi se scot şi se lasă solventul să se evapore;

— depunerea şi polimerizarea cu ajutorul plasmei: moleculele organice şi metalul se plasează într-un mediu gazos. Sub efectul unei descăr-

cări electrice se formează o plasmă care reacţionează cu suprafaţa metalului;

— metoda electrochimică: substratul este utilizat ca un electrod în contact cu monomerii aflaţi în soluţie.

Prin aderarea şi grefarea polimerilor pe un metal se poate realiza lipirea a două metale, procedeul fiind utilizat la asamblarea avioanelor, a aparatelor electrocasnice şi a maşinilor industriale, cînd lipirea înlocuieşte sudarea sau nituirea.

Varietatea adezivilor industriali este imensă. Ei au totuşi un punct comun: toţi sînt compuşi din molecule organice care polimerizează, adică formează lanţuri lungi prin repetarea, cap la cap, a aceleiaşi celule structurale elementare a reţelei cristaline, aceasta din urmă fiind constituită dintr-un monomer unic sau dintr-o asociaţie de monomeri. Cel mai adesea, lanţurile de polimeri se comportă între ele ca nişte „spaghete". Datorită agenţilor de rigidizare, între lanţurile de polimeri încrucişate între ele, se stabilesc, spontan, legături chimice, care conferă sistemului coeziune şi rigiditate. În aeronautică şi în industria automobilului, situaţia cea mai frecventă este cea în care se urmăreşte lipirea a două suprafeţe metalice, cînd se realizează un „sandwich" metal-polimer-metal.

Pentru protecţia suprafeţelor metalice împotriva coroziunii mediului înconjurător, este suficientă realizarea numai a unei „tartine" metal-polimer. Grosimea peliculei depuse este de ordinul 0,1—1 micron.

Aderarea polimerului pe metal este un fenomen fizico-chimic care guvernează lipirea metalelor, cît şi protecţia lor, prin modificarea suprafeţei. Grefarea polimerilor constă, mai întîi, în stabilirea unei legături chimice puternice, prin punerea în comun a electronilor dintre atomii suprafeţei metalului şi cei ai moleculelor organice, adică altoiuri monomerice, apoi în determinarea creşterii polimerului pornind de la aceste altoiuri.

În procesele de acoperire cu strat protector organic şi de lipire, natura legăturii moleculă organică—suprafaţă este determinată prin polarizarea şi capacitatea de polarizare a moleculelor organice utilizate şi prin activitatea bazică sau acidă a grupărilor funcţionale purtate de aceste molecule.

Legăturile cu substratul sînt de două feluri:

— legături de fiziosorbţie, de tip bipolar, slabe dar aditive, generatoare de aderenţă mare dar nedurabilă;

— legături chimice prin punere în comun a electronilor, legături foarte puternice şi stabile.

În interiorul peliculei propriu-zise, legăturile între lanţuri sînt de trei tipuri:

— legături mecanice rezultate prin îmbinarea dezordonată a moleculelor;

— legături fizice, analoage fiziosorbţiei, datorită interacţiunii dipol-dipol;

— legături chimice de polimerizare sau de reticulare.

În cazul folosirii metodei electrochimice de grefare a polimerului pe metal, se utilizează un anod de platină. El este sediul fenomenelor de oxidare şi, exclusiv, un acceptor de electroni, în cursul reacţiilor chimice cu moleculele organice, avînd un caracter de acid puternic.

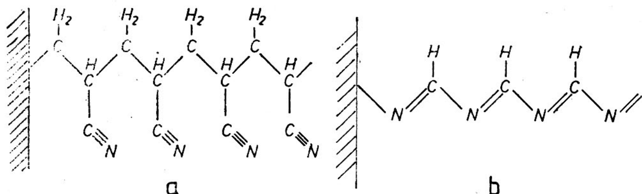


Fig. 25.2. Formarea legăturii moleculă organică—metal:

a — fixarea acrilonitrilului de catod prin extremitatea sa deficitară în electroni: *b* — fixarea acrilonitrilulului la anod prin cealaltă extremitate a sa.

Catodul este constituit dintr-un metal oxidat normal (nichel, cupru). El este sediul unor fenomene de reducere, fiind donator de electroni, iar suprafaţa sa prezintă caracter de bază puternică. Aceşti electrozi se introduc într-o soluţie organică formată din molecule de polimer (acrilonitril) dizolvate într-un solvent organic convenabil. Electrozii celulei se polarizează la o intensitate de 10^7 V/cm. La catod, molecula organică, de exemplu acrilonitrilul, se fixează la extremitatea sa deficitară în electroni (fig. 25.2, *a*). Prin interacţiunea cu o altă moleculă liberă, apoi din aproape în aproape, se formează o peliculă de polimeri constituită din fibre de poliacrilonitril grefate pe metal, printr-una din extremităţile sale. Pe anod, molecula este fixată prin cealaltă extremitate a sa (fig. 25.2, *b*). Grefat pe metal printr-un atom de azot al primei celule cristaline monomerice, se stabileşte o legătură chimică între moleculă şi metal, fără a se provoca modificări importante ale localizării electronilor în cadrul moleculei. Totuşi, datorită prezenţei radicalilor oxidanţi în apropierea anodului, aceştia atacă una dintre legăturile grupării nitril, provocînd formarea unei zone acide, care poate reacţiona cu atomul de azot al unei alte molecule, obţinîndu-se un polimer care poartă în compoziţia sa marca istoricului său.

În urma procesului electrolitic, suprafaţa catodului iniţial metalic este constituită dintr-un strat de molecule, ea păstrîndu-şi totuşi proprietatea chimică esenţială. Într-un astfel de proces, celula electrolitică nu serveşte decît la activarea suprafeţei electrodului şi a interferenţei sale cu soluţia.

În cazul acoperirii protectoare a suprafeţelor metalice cu polimeri se observă următoarele:

— în urma unei reacţii chimice de tip acid-bază se obţine o legătură puternică între polimer şi solidul mineral;

— dacă agenţii de activare (polarizarea impusă suprafeţei raportată la soluţie şi cîmpul electric cu strat dublu) se păstrează la ritmul progresiei reacţiei, se obţine o peliculă densă, omogenă şi puternic structurată;

— oxizii metalici nu au o aderenţă prea bună şi ei trebuie ori să fie reduşi în cursul reacţiei (oxizi puţin stabili), ori să fie destabilizaţi, adică eliminaţi printr-un tratament prealabil.

Polimerii grefaţi pe metale se utilizează la protecţia suprafeţelor metalice, lipirea, decorarea sau elaborarea de materiale noi. În domeniul

protecţiei metalelor se utilizează cu succes la fabricarea contactelor electrice, înlocuind aurul cu polimeri.

Pe măsură ce se vor pune la punct sisteme pentru modificarea de suprafaţă, va fi posibilă elaborarea de noi materiale apte în domenii foarte variate ca : filtrarea prin membrane ca suport, chimia de intercalare, captatoarele chimice şi biologice, biocompatibilitatea, cataliza eterogenă şi, bineînţeles, coroziunea şi decorarea.

25.5.4. Compozite polimere cu umpluturi anorganice utilizate în stomatologie

Pentru restaurări dentare apropiate ca structură, aspect şi proprietăţi cu dinţii umani, s-au elaborat compozite polimere constituite dintr-o matrice de polimer organic în care este înglobată o fază anorganică fin dispersată, cu rolul de a îmbunătăţi caracteristicile fizico-chimice, mecanice şi fizionomice ale compozitelor. Proprietăţile lor depind de natura umpluturii, forma şi dimensiunile particulelor, starea fizico-chimică a suprafeţei particulelor şi, îndeosebi, de adeziunea interfacială polimer organic — umplutură anorganică.

În calitate de umpluturi anorganice se folosesc o mare varietate de substanţe : cuarţ, silice amorfă, silice pirolitică, silice coloidală, silicaţi, sticle de cuarţ, sticle borosilicatice, sticlă cu bariu, alumină, hidroxilapatită, fosfat de calciu, porţelan, sticle cu adaosuri speciale etc. În timp ce unele compozite conţin un singur fel de umplutură, altele conţin amestecul a două sau mai multe tipuri de umpluturi.

Particulele anorganice utilizate ca umpluturi se prezintă sub formă de sfere, fibre fin măcinate, bastonaşe, plăcuţe, pulberi fine folosite ca atare sau aglomerate. După dimensiuni, ele se încadrează în trei clase principale :

— compozite clasice cu macroumpluturi de dimensiuni cuprinse între 10—30 μ şi de formă neregulată, cu rezistenţă la adeziune mare, greu de a realiza suprafeţe netede la restaurare ;

— compozite cu microumpluturi de dimensiuni cuprinse între 0,05—0,1 μ şi de formă sferică, cu rezistenţă mecanică mică, ce permit restaurări fine :

— compozite hibride cu macro- şi microumpluturi.

Proprietăţile fizico-chimice ale compozitelor, precum şi rezistenţa de lungă durată faţă de factorii agresivi din cavitatea bucală sînt asigurate doar dacă adeziunea dintre faza organică şi anorganică este suficient de puternică şi stabilă în timp. Cum adeziunea este rezultatul forţelor de interacţiune care se manifestă la limita dintre două suprafeţe, în funcţie de natura acestor forţe există mai multe tipuri de adeziune şi anume : mecanică, electrostatică, prin atracţie intermoleculară şi chimică. Adeziunea este cu atît mai puternică cu cît forţele de interacţiune care se instituie sînt mai mari, valori maxime fiind atinse în cazul legăturilor chimice.

Pentru un material compozit, regiunile interfaciale polimer—umplutură reprezintă puncte cheie, deoarece în ele se produce distribuirea solicitărilor mecanice şi transformarea acestora din matricea de polimer cu rezistenţă mică în particulele de umplutură cu rezistenţă mare. În com-

pozite cu adeziune interfacială bună, propagarea eforturilor în matricea de polimer este stopată la întîlnirea unei particule de umplutură. În caz contrar, datorită spațiului dintre polimer și particulele de umplutură, eforturile se propagă în continuare în matricea de polimer cu rezistență inferioară.

Compozitele în care nu s-a asigurat o adeziune interfacială corespunzătoare absorb apa prin acțiune capilară, de-a lungul interfeței polimer—umplutură, astfel că se pierde efectul acțiunii de armare a matricii polimer cu umplutură anorganică și, în final, proprietațile compozitului se înrăutățesc.

Factorii principali care influențează adeziunea sînt: coeficienții de dilatare termică ai celor două faze, contracția la polimerizare a fazei organice, starea suprafeței particulelor de umplutură (rugozitatea, impurități etc.), gradul de umectare a umpluturii de către faza organică.

Pentru a asigura o bună adeziune, coeficienții de dilatare ai celor două faze trebuie să fie cît mai apropiați, contracția la polimerizarea fazei organice să fie cît mai mică, suprafața particulelor cît mai rugoasă și lipsită de impurități. În general, umpluturile anorganice sînt organofobe pentru monomeri, de aceea, pentru a asigura o umectare cît mai bună și totodată, crearea condițiilor de formare a legăturilor chimice la interfața polimer—umplutură, se folosesc așa numiții *agenți de cuplare*. Aceștia sînt compuși organo-metalici bifuncționali, de tip $R-M(OR)_n$, capabili să realizeze legături chimice atît cu suprafața umpluturii, cît și cu matricea de polimer. În principiu, agenții de cuplare trebuie să aibă aceeași grupare funcțională polimerizabilă cu cea a monomerilor, iar ionul metalic să se încadreze în rețeaua structurală a fazei anorganice, la același nivel energetic.

În cazul umpluturilor de cuarț, silicați, sticle, porțelan, agenții de cuplare adecvați sînt silanii de tipul $R-Si(OR)_3$. Datorită tensiunii superficiale foarte mici, silanii asigură și o umectare eficientă a suprafețelor anorganice, după cum rezultă și din valorile foarte mari ale suprafeței specifice de umectare (205—526 m^2/g). De aceea, suprafețele anorganice tratate cu silani sînt umectate complet de aceștia, care le acoperă sub forma unui strat foarte subțire, uneori chiar monomolecular. Se știe că pe suprafața particulelor anorganice cu rețea silicatică se găsesc dispersate grupări active —OH. Aceste grupări sînt capabile să reacționeze cu grupările funcționale silanolice rezultate în urma hidrolizei silanilor, prin reacții de condensare cu eliminare de apă, formînd legături siloxanice rezistente, care se încadrează în rețeaua silicatică a masei anorganice. Cunoscînd influența factorilor enumerați, se pot crea asemenea condiții încît să se obțină compozite cu proprietăți adecvate scopului urmărit.

Bibliografie generală

1. **BAILAR, I. C., EMELEUS RONALD NYHOLM, TROTMAN, A. F., DICKENSON,** *„Comprehensive Inorganic Chemistry"*, Oxford, New York, Toronto, Sydnei, Braunschweig Pergamon Press, 1975.
2. **BREZEANU, M., SPACU, P.,** *„Chimia combinațiilor complexe"*, București, Editura Didactică și Pedagogică, 1974.
3. **BREZEANU, M., CRISTURAN, E., ANTONIU, A., MARINESCU, D., ANDRUH, M.,** *„Chimia metalelor"*, București, Editura Academiei Române, 1990.
4. **BREZEANU, M., PATRON, L., ANDRUH, M.,** *„Combinații complexe polinucleare și aplicațiile lor"*, București, Editura Academiei R.S.R., 1986.
5. **CEIKOWSCHI, A.,** *„Dielectric Physics"*, Amsterdam, Elsevier Scient. Publ. Comp,. 1980.
6. **COTTON. F. A., WILKINSON, G.,** *„Advanced Inorganic Chemistry"*, New York, Wiley-Interscience, 1980.
7. **COTTON, F. A.,** *„Studies in Physical on Theoretical Chemistry"*, Amsterdam, Elsevier, 1980.
8. **DRĂGULESCU, C., PETROVICI, E.,** *„Introducere în chimia anorganică modernă"*, Timișoara, Editura Flacăra, 1973.
9. **DURRANT, P. J., DURRANT, B.,** *„Introduction to Advanced Inorganic Chemistry"*, London, Longman Group Limited, 1977.
10. **GIUȘCĂ, D.,** *„Structura atomică a mineralelor"*, București, Editura Tehnică, 1986.
11. **HAIDUC, I.,** *„Chimia compușilor metalorganici"*, București, Editura Științifică, 1974.
12. **HAIDUC, I., ZUCKERMAN, J. J.,** *„Basic Organometallic Chemistry"*, Berlin, W. de Gruyter, 1984.
13. **JELUDEV, I. S.,** *„Cristale electrice"*, București, Editura Tehnică, 1973, (traducere din limba rusă).
14. **KATZ, J. J., MORSS, L. R., SEABORG, G. T.,** (Edit.) *„The Chemistry of the Actinide Elements"* vol. 1—2 (Second Edition), London, New York, Chapman and Hall, 1986.
15. **KEPERT, D. L.,** *„Inorganic Stereochemistry"*, Berlin, New York, Springer Verlag, 1982.
16. **KITTEL, C.,** *„Introducere în fizica corpului solid"*, București, Editura Tehnică, 1972 (trad. din limba engleză).
17. **KUNG, H. H.,** *„Transition Metal Oxides"*, Amsterdam, New York, Elsevier Science Publishers, 1989.
18. **MACAROVICI, C.,** *„Chimie anorganică. Metale"*, București, Editura Didactică și Pedagogică, 1972.
19. **MACAROVICI, C., MACAROVICI, D.,** *„Chimia oxizilor dubli și utilizările lor"*, București, Editura Academiei R.S.R., 1975.
20. **MACAROVICI, D., POPOVICI. E. J., HEGEDUS, Z., ANECULĂESE, M.,** *„Substanțe luminescente"*, seria Tehnica la zi, București, Editura Tehnică, 1985.
21. **MARCU, GH.,** *„Chimia compușilor coordinativi"*, București, Editura Academiei R.S.R., 1984.
22. **MARCU, GH.,** *„Chimia metalelor"*, București, Editura Didactică și Pedagogică, 1979.

23. **MARCU, GH.**, *„Chimia elementelor radioactive"*, București, Editura Didactică și Pedagogică, 1971.
24. **MARCU, GH., BREZEANU, M., BÎTCĂ, A., BEJAN, C., CĂTUNEANU, R.**, *„Chimie anorganică"*, București, Editura Didactică și Pedagogică, 1984.
25. **MARCU, GH.**, *„Tehnologii chimice de depunere a unor filme metalice și semiconductoare pe suprafețe dielectrice"*, Revista de Chimie, **35** (8), 743—749 (1984).
26. **MARCU, GH., BOTAR, A.**, *„Heteropolytungstates with unsaturated heteropolyanions"*, în *Inoranic Syntheses*, vol. 23. Editor Stanley Kirschener, Chichester, J. Wiles and Sons, 1985, p. 186—191.
27. **MIHALCU, M., DRĂGĂNOIU, M.**, *„Coroziunea și combaterea ei în industria chimică"*, București, Editura Tehnică, 1978.
28. **NEGOIU, D.**, *„Tratat de chimie anorganică"*, vol. I și II, București, Editura Tehnică, 1972.
29. **NEGOIU, D., NEGOIU, MARIA**, *„Structura combinațiilor anorganice"*, București, Editura Tehnică, 1987.
30. **ORBAN, N.**, *„Pigmenți anorganici"*, București, Editura Tehnică, 1974.
31. **PASCAL, P.**, *„Nouveau traité de chimie minérale"*, vol. I—XX, Paris, Masson, 1956—1964.
32. **PETROV, M., MIKHILEV, L., KOUKOUCHKINE, Y.**, *„Chimie minérale"*, Moscou, Editure Mir, 1984.
33. **PIATTI, G.**, *„Advences in Composite Materials"*, London, Appl. Sci. Publ. Ltd., 1978.
34. **POPE, M. T.**, *„Heteropoly and Isopoly Oxometalates"*, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Springer Verlag, 1983.
35. **POWELL, P.**, *Principles of Organometallic Chemistry"* (Second Edition), London, New York, Chapman and Hall, 1988.
36. **SPACU, P., STAN, M., GHEORGHIU, C., BREZEANU, M.**, *„Tratat de chimie anorganică"*, vol. III, București, Editura Tehnică, 1978.
37. **SHIVER, D. F., ATKINS, P. W., LANGFORD, C. H.**, *„Inorganic Chemistry"*, Oxford, Oxford University Press, 1990.
38. **SUREN, C.**, *„Materiale magnetice"*, București, Editura Tehnică, 1974.
39. **TOMESCU, M., CONSTANTINESCU, M.**, *„Chimie și coroziune"*, București, Editura Didactică și Pedagogică, 1979.
40. **TRUSCULESCU, M.**, *„Studiul metalelor"*, București, Editura Didactică și Pedagogică, 1977.
41. **TANASE, I., JOSCEANU, A. M., LUCA, C.**, *„Complecși cu liganzi macrociclici. Constante de stabilitate și date termodinamice"*, București, Editura Academiei Române, 1991.
42. **TRUTER, M. R., PEDERSEN, C. J.**, *„Les cryptates"*, în Endeavour, vol. 30, nr. 111, p. 142—146, (1971), Londres, Imperial Chemical Industries Limited.
43. **URSACHE, M., CHIRICA, D.**, *„Proprietățile metalelor"*, București, Editura Didactică și Pedagogică, 1977.
44. **VINCENZINI, P.**, (Editor), *„Energy and Ceramics"*, (Materials Science Monographs 6), Amsterdam, Elsevier Scient. Publ. Comp., 1980.
45. **WESTERMANN, K., NĂSER, K. H., BRANDES, G**, *„Anorganische Chemie"*, Leipzig, VEB Deutscher Verlag für Gundstopfindustrie, 1986.
46. **WILKINSON, S. G.**, Frs, (Editor in Chief), *„Comprehensive Coordination Chemistry"*, vol. 1—7, Oxford, New York, Pergamon Press, 1987.
47. **WILLIAMS, A. F.**, *„A Theoretical Approch to Inorganic Chemistry"*, Berlin, Heidelberg, New York, Springer Verlag, 1979.
48. **WULFENBERG, G.**, *„Principles of Descriptive Inorganic Chemistry"*, London, New York, Tokyo, Chapman and Hall, 1987.
49. **ZET, GH., URSU, D.**, *„Fizica stării solide, aplicații în inginerie"*, București, Editura Tehnică, 1989.

ANEXA I

Configurația electronică a elementelor

1s	1 H 1	
2s	3 Li 1	4 Be 2
3s	11 Na 1	12 Mg 2
4s	19 K 1	20 Ca 2
5s	37 Rb 1	38 Sr 2
6s	55 Cs 1	56 Ba 2
7s	87 Fr 1	88 Ra 2

3d	21 Sc 1	22 Ti 2	23 V 3	24 Cr 5	25 Mn 5	26 Fe 6	27 Co 7	28 Ni 8	29 Cu 10	30 Zn 10
4d	39 Y 1	40 Zr 2	41 Nb 4	42 Mo 5	43 Tc 5	44 Ru 7	45 Rh 8	46 Pd 10	47 Ag 10	48 Cd 10
5d	57 La 1	72 Hf 2	73 Ta 3	74 W 4	75 Re 5	76 Os 6	77 Ir 7	78 Pt 9	79 Au 10	80 Hg 10
6d	89 Ac 1	104 Rf 2	105 Ha 3	106 Unh 4	107 Uns 5	108 Uno 6	109 Unn 7			

						2 He 2
2p	5 B 1	6 C 2	7 N 3	8 O 4	9 F 5	10 Ne 6
3p	13 Al 1	14 Si 2	15 P 3	16 S 4	17 Cl 5	18 Ar 6
4p	31 Ga 1	32 Ge 2	33 As 3	34 Se 4	35 Br 5	36 Kr 6
5p	49 In 1	50 Sn 2	51 Sb 3	52 Te 4	53 I 5	54 Xe 6
6p	81 Tl 1	82 Pb 2	83 Bi 3	84 Po 4	85 At 5	86 Rn 6

4f	58 Ce 2	59 Pr 3	60 Nd 4	61 Pm 5	62 Sm 6	63 Eu 7	64 Gd 7	65 Tb 9	66 Dy 10	67 Ho 11	68 Er 12	69 Tm 13	70 Yb 14	71 Lu 14
5f	90 Th 0	91 Pa 2	92 U 3	93 Np 4	94 Pu 6	95 Am 7	96 Cm 7	97 Bk 9	98 Cf 10	99 Es 11	100 Fm 12	101 Md 13	102 No 14	103 Lr 14

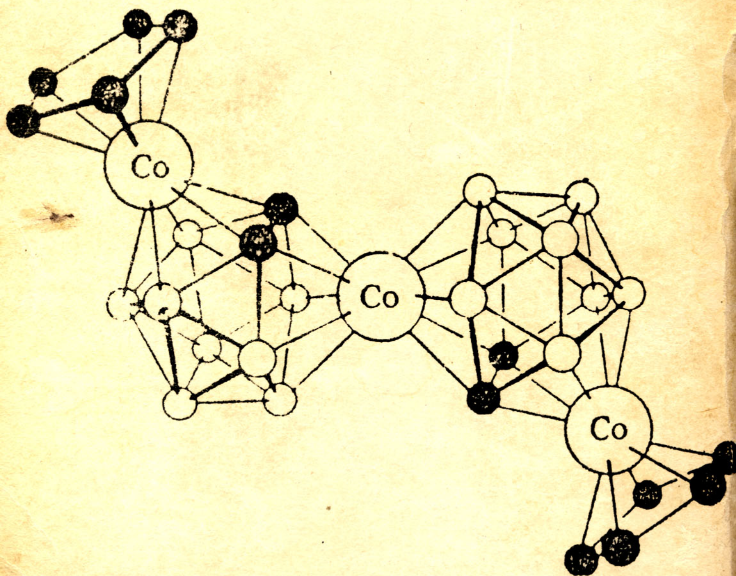
ANEXA II

TABELUL

valorilor greutăților atomice cu patru cifre semnificative, în ordinea numărului atomic și față de masa atomică relativă a $^{12}C = 12$ exact, conform publicației IUPAC din revista Chemistry International, 1988, 10, nr. 3, pag. 94.

Numărul atomic	Denumire	Simbol	Greutate atomică
1	2	3	4
1	Hidrogen	H	1,008
2	Heliu	He	4,003
3	Litiu	Li	6,941 ± 2
4	Beriliu	Be	9,012
5	Bor	B	10,81
6	Carbon	C	12,01
7	Azot	N	14,01
8	Oxigen	O	16,00
9	Fluor	F	19,00
10	Neon	Ne	20,18
11	Sodiu	Na	22,99
12	Magneziu	Mg	24,30
13	Aluminiu	Al	26,98
14	Siliciu	Si	28,09
15	Fosfor	P	30,97
16	Sulf	S	32,07
17	Clor	Cl	35,45
18	Argon	Ar	39,95
19	Potasiu	K	39,10
20	Calciu	Ca	40,08
21	Scandiu	Sc	44,96
22	Titan	Ti	47,88 ± 3
23	Vanadiu	V	50,94
24	Crom	Cr	52,00
25	Mangan	Mn	54,94
26	Fier	Fe	55,85
27	Cobalt	Co	58,93
28	Nichel	Ni	58,69
29	Cupru	Cu	63,55
30	Zinc	Zn	65,39 ± 2
31	Galiu	Ga	69,72
32	Germaniu	Ge	72,61 ± 2
33	Arsen	As	74,92
34	Seleniu	Se	78,96 ± 3
35	Brom	Br	79,90
36	Kripton	Kr	83,80
37	Rubidiu	Rb	85,47
38	Stronțiu	Sr	87,62
39	Ytriu	Y	88,91
40	Zirconiu	Zr	91,22
41	Niobiu	Nb	92,91
42	Molibden	Mo	95,94
43	Tehențiu	^{99}Tc	98,91
44	Ruteniu	Ru	101,1

1	2	3	4
45	Rodiu	Rh	102,9
46	Paladiu	Pd	106,4
47	Argint	Ag	107,9
48	Cadmiu	Cd	112,4
49	Indiu	In	114,8
50	Staniu	Sn	118,7
51	Stibiu	Sb	121,8
52	Telur	Te	127,6
53	Iod	I	127,9
54	Xenon	Xe	131,3
55	Cesiu	Cs	132,9
56	Bariu	Ba	137,3
57	Lantan	La	138,9
58	Ceriu	Ce	140,1
59	Praseodim	Pr	140,9
60	Neodim	Nd	144,2
61	Prometiu	^{145}Pm	144,9
62	Samariu	Sm	150,4
63	Europiu	Eu	152,0
64	Gadoliniu	Gd	157,2
65	Terbiu	Tb	158,9
66	Disprosiu	Dy	162,5
67	Holmiu	Ho	164,9
68	Erbiu	Er	167,3
69	Tuliu	Tm	168,9
70	Yterbiu	Yb	173,0
71	Luteţiu	Lu	175,0
72	Hafniu	Hf	178,5
73	Tantal	Ta	180,9
74	Wolfram	W	183,8
75	Reniu	Re	186,2
76	Osmiu	Os	180,2
77	Iridiu	Ir	192,2
78	Platină	Pt	195,1
79	Aur	Au	197,0
80	Mercur	Hg	200,0
81	Taliu	Tl	204,4
82	Plumb	Pb	207,2
83	Bismut	Bi	209,0
84	Poloniu	^{210}Po	210,0
85	Astatin	^{210}At	210,0
86	Radon	^{222}Rn	222,0
87	Franciu	^{223}Fr	223,0
88	Radiu	^{226}Ra	226,0
89	Actiniu	^{227}Ac	227,0
90	Toriu	Th	232,0
91	Protactiniu	Pa	231,0
92	Uraniu	U	238,0
93	Neptuniu	^{237}Np	237,0
94	Plutoniu	^{239}Pu	239,1
95	Americiu	^{243}Am	243,1
96	Curiu	^{247}Cm	247,1
97	Berkeliu	^{247}Bk	247,1
98	Californiu	^{252}Cf	252,1
99	Einsteiniu	^{252}Es	252,1
100	Fermiu	^{257}Fm	257,1
101	Mendeleviu	^{256}Md	256,1
102	Nobeliu	^{259}No	259,1
103	Lawrenciu	^{260}Lr	260,1



LEI 1200

ISBN 973-31-0422-1